

AB.

Càso NS 261 S

356002



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

a favor de:

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

por:

"Procedimiento de preparación de resinas derivadas de poliésteres modificados por diisocianatos".

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimiento de preparación de resinas derivadas de poliésteres modificados por diisocianatos.



Ya ha sido propuesta la preparación de resinas de uretano obteniendo un poliéster de un ácido dicarboxílico y un diol, p.e., ácido adípico y etilenglicol; alargando la cadena del poliéster por reacción de los hidrógenos activos terminales del mismo con un diisocianato; reaccionando el diisocianato de poliéster-poliuretano resultante con un compuesto bifuncional tal como el agua, glicol un amino-alcohol o una diamina, para obtener un producto gomoso intermedio y, finalmente, sometiendo la goma a un curado final por mezcla con diisocianato adicional en una amasadora fría y moldeando a elevada temperatura.

Algunos de estos elastómeros poliéster-poliuretano obtenidos según estos procedimientos, son superiores a otros elastómeros tales como la goma natural y varias gomas sintéticas, por poseer mejores tenacidad, resistencia a la hinchazón en aceites o disolventes orgánicos, resistencia a la permeabilidad a los gases y a la acción del ozono, y una extraordinaria resistencia a la abrasión. No obstante estas ventajas, los elastómeros poliéster-poliuretano descritos tienen varias desventajas importantes. Una de ellas es que las existencias de goma intermedia y también el elastómero curado, tienden a endurecerse permanentemente. Otra es que la flexibilidad de los elastómeros a baja temperatura es inferior a la de la goma y por ello dejan mucho que desear.

La tendencia a endurecer permanentemente dentro unos pocos meses se asocia a una cristalización del polímero y representa un serio inconveniente para los procesos ulteriores de las existencias de goma destinadas a varias aplicaciones. Debido a ello es necesario un exacto control de las existencias de goma y una cuidadosa correlación entre la producción de goma y su uso en la fabricación de artículos de elastómero curado. El endurecimiento de las existencias de goma limita la practicabilidad de producirla en un sitio centralizado y utilizarla en moldeo u otras maneras de obtener productos elastoméricos curados en diversos sitios. El endurecimiento del elastómero curado es, por tanto, molesto ya que al perder flexibilidad, el elastómero pierde su característica



más destacada y de hecho cesa de ser un elastómero.

La incapacidad de los elastómeros poliéster-poliuretano propuestos hasta ahora de flexarse a bajas temperaturas, es un gran inconveniente en numerosas aplicaciones en las que se dan o son necesarias bajas temperaturas. Como quiera que la temperatura de cuarteo de la goma natural es del orden de - 60 a -70°C y la temperatura de cuarteo de los elastómeros poliuretano obtenidos hasta ahora es de un promedio de sólo unos. - 35°C, ello impone una limitación considerable en los usos a que puede aplicarse el producto sintético.

Ahora se ha encontrado que las gomas de poliéster-poliuretano y los elastómeros curados de estructura molecular singular derivada del uso inicial de una o más lactonas en su preparación, son marcadamente superiores a las gomas de poliéster-poliuretano y elastómeros curados hasta ahora conocidos, por poseer bajas temperaturas de cuarteo y no endurecerse ya sea en forma de goma o de elastómero curado.

Los productos obtenidos según el procedimiento de la presente patente se caracterizan por la presencia de series substancialmente lineales de grupos interconectados compuestos de carbón, hidrógeno y oxígeno. Cada serie tiene un grupo terminal carbonilo en un extremo y un grupo terminal oxi en el otro extremo. Los grupos terminales carbonilo de dos series, están unidos por un radical orgánico bivalente mediante grupos oxi o amino con la formación de enlaces ester o amida y los grupos terminales oxi de la serie están conectados a grupos carbonilo de isocianatos con la formación de enlaces uretanos. Cada grupo intermonectado en la serie es un residuo lactona abierto que comprende un grupo oxi en un extremo, un grupo carbonilo en el otro extremo y una cadena intermedia de al menos cinco átomos de carbono. Los grupos se enlazan entre sí por sus extremos, p.e.m. un grupo terminal carbonilo de uno al grupo terminal oxi del siguiente, para formar una



serie de grupos interconectados. Derivándose, al menos en parte, de una lactona con, al menos, siete átomos de carbono, resulta que por lo menos uno de los grupos en, al menos, una de las series contiene, al menos, siete carbonos.

5           En una forma preferida de llevar a cabo el procedimiento de la presente patente, la goma se prepara en tres fases y cuando es necesario, se cura o convierte en elastómero en una cuarta fase. La primera fase se caracteriza por hacer reaccionar una o más lactonas con un iniciador bifuncional para preparar un poliéster (término usado en esta memoria que incluye policondensados  
10           lineales y mezclas de los mismos) con grupos terminales hidroxilo y en el que al menos alguno de los residuos lactona interconectados contiene por lo menos siete átomos de carbono. La segunda fase comprende la extensión substancialmente lineal del poliéster por reacción con un diisocianato. La tercera fase implica un enlace cruzado regulado de los productos lineales poliéster-poliuretano para formar la goma, y la cuarta fase es una etapa final  
15           de curado para convertirla goma en un elastómero duro.

          Si bien es preferible llevar a cabo estas fases sucesivamente y mas o menos separadamente al objeto de alcanzar la máxima  
20           regulación del progreso de la reacción y de las características de los productos finales, es enteramente posible y cae dentro del alcance del procedimiento de la presente patente combinar varias fases, p.e. la segunda y la tercera, la tercera y la cuarta, o  
25           segunda, tercera y cuarta fases, para cambiar su orden, o para modificarlos, p.e. mezclando el poliéster de la primera fase con el agente de enlace transversal de la tercera fase antes de continuar con la segunda fase.

PRIMERA FASE

30           (Preparación del poliéster):

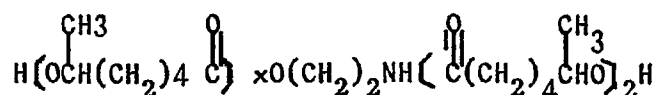
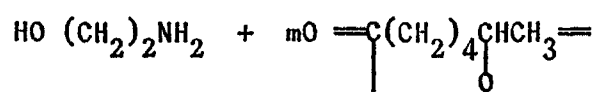
          La preparación de un poliéster en la primera fase se lleva a cabo por reacción de un iniciador bifuncional con una o más



lactonas que tengan al menos seis átomos de carbono en el anillo. Esta formación de poliéster se ilustra por la reacción de epsilon-metil-epsilon-caprolactona con la etanolamina, tal como se representa en la Ecuación 1:

5

(1)



10

en la que la suma de las  $x$  es igual a  $m$ .

Se entenderá que en la Reacción (1) los átomos de hidrógeno activo del iniciador Bifuncional abren los anillos de la lactona y se llega a la transferencia de hidrógeno activo al extremo del grupo lactona abierto, con lo cual se vuelve adecuado para abrir sucesivamente nuevos anillos de lactona con el resultado de que pueden condensarse un número de lactonas fácilmente regulable con un iniciador bifuncional dado sin formación de agua de condensación.

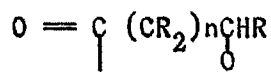
15

20

La lactona usada como material de partida en la preparación del poliéster puede ser cualquier lactona con al menos siete átomos de carbono, o cualquier combinación de lactonas en la que al menos una tenga al menos siete átomos de carbono. En estas están incluidas las lactonas con seis átomos de carbono en el anillo y al menos un carbono en un sustituyente en el anillo, las lactonas substituídas y no substituídas con siete o más átomos de carbono en el anillo, y combinaciones de una cualquiera o varias de tales lactonas con otra lactona o con lactonas no substituídas que tengan por lo menos seis átomos de carbono en el anillo. Las

25

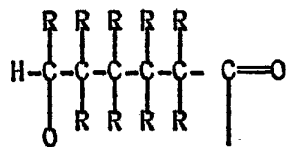
30





5 en la que n es al menos cuatro, al menos n+2R son hidrógeno y las restantes R son miembros seleccionados del grupo constituido por hidrógeno, alkilo, cicloalkilo, alkoxi y radicales hidrocarburo de un solo anillo aromático. Las lactonas con un mayor número de sustituyentes que no sean hidrógeno en el anillo, y las lactonas con 5 o menos átomos de carbono en el anillo, no se consideran apropiadas para los fines del procedimiento de la presente patente debido a la tendencia de sus polimeros a degradarse en el monómero, particularmente a elevada temperatura.

10 Las lactonas preferidas para el procedimiento de la presente patente son las epsiloncaprolactonas de fórmula general:



15 en la que por lo menos seis de las R son hidrógeno y las restantes son hidrógeno, una cadena alkoxi, cicloalkilo o alkilo recta o ramificada o radicales hidrocarburos aromáticos de un solo anillo, sin que ninguno de los sustituyentes contenga mas de 12 átomos de carbono, y el número total de átomos de carbono en los sustituyentes en un anillo lactona no exceda de doce.

20 La epsilon-caprolacton sin substituir en la que todas las R son hidrógeno, se deriva del ácido 6-hidrohexanoico. Las epsilon-caprolactonas substituídas y sus mezclas, son apropiadas para conversión de varias ciclohexanonas substituídas.

25 Las ciclohexanonas pueden obtenerse a partir de fenoles, substituídos o por otros caminos sintéticos convenientes.

30 Entre las epsilon-caprolactonas substituídas consideradas mas apropiadas para los fines del procedimiento de esta patente están las varias monoalkilo epsilon-caprolactonas tales como la monometil-, monoetil-, monopropil-, monoisopropil-, etc., a monododecil epsilon-caprolactonas; las dialkilo epsilon-caprolactonas



5 en las que dos grupos alkilo están substituidos sobre el mismo  
o diferentes átomos de carbono, pero no ambos en el átomo de car-  
bono epsilon; las trialkilo epsilon-caprolactonas en las que están  
substituidos dos o tres átomos de carbono de la lactona mientras  
10 que el átomo de carbón epsilon no es disubstituido, las alkoxi  
epsilon-caprolactonas tal como la metoxi epsilon-caprolactona;  
y las ciclo-alkilo, arilo y aralkilo epsilon-caprolactonas tal  
como las ciclohexil, fenil y benzil epsilon-caprolactonas. Pueden  
ser particularmente deseables mezclas de lactonas substituidas  
10 con lactonas no substituidas.

Puede también hacerse reaccionar lactonas con mas de seis  
átomos de carbono en el anillo, p.e. la zeta-enantolactona y la  
eta-caprilolactona, con iniciadores bifuncionales al objeto de  
preparar poliésteres de acuerdo con la primera fase del procedi-  
15 miento de la patente.

Las proporciones morales relativas de lactonas, substitui-  
das y no substituidas empleadas en la preparación de poliéster  
pueden variar ampliamente dependiendo de las características de-  
seadas para la goma y el elastómero final.

20 Mejoran las propiedades de no endurecimiento de la goma y  
disminuye la cristalización del elastómero curado si se aumenta  
la proporción de lactona substituida, mientras que la tenacidad  
y rigidez de elastómero mejoran con un aumento en la proporción  
de lactona no substituida. Para una combinación óptima de las  
25 propiedades de no-endurecimiento y baja temperatura de cuarteo,  
y características de alta tenacidad, es preferible que la propor-  
ción molar de lactona substituida a no-substituida esté dentro del  
campo de 10:90 a 50:50. No obstante, deberá entenderse que podrán  
efectuarse importantes cambios en estas proporciones, sin apartar-  
30 se del alcance del procedimiento de esta patente, si las exigen-  
cias de la goma o del elastómero final son tales como para ase-  
gurar una reducción substancial de la temperatura de cuarteo a  
expensas de la tenacidad o viceversa.



Los iniciadores bifuncionales apropiados en esta fase del procedimiento de la presente patente son generalmente compuestos con dos lugares reactivos capaces, con o sin la ayuda de un catalizador, de abrir el anillo lactona de la forma ilustrada en la ecuación 1, y añadirlo al iniciador como una cadena abierta. Estos iniciadores se representan por la fórmula general  $R' (ZH)_2$  en la que  $R'$  es un radical orgánico seleccionado del grupo constituido por radicales alifático, cicloalifático, aromático y heterocíclico, las  $Zs$  para miembros seleccionados del grupo constituido por -O-, -NH- y -NR"-, y  $R''$  es un radical hidrocarburo seleccionado del grupo consistente de alquilo, arilo, aralkilo y radicales cicloalquilo. Ellos incluyen dioles, diaminas, alcoholes aminados, y polímeros, vinilos, así como amidas, sulfonamidas, hidrazonas, semicarbazonas, y oximas.

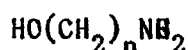
Los dioles útiles como iniciadores para reaccionar con las lactonas en la primera fase incluyen glicoles de alqueno de fórmula general  $HO(CH_2)_nOH$ , en la que  $n$  puede ser un número entero comprendido entre 2 y 10, ambos inclusive; glicoles de fórmulas  $HO(CH_2CH_2O)_nH$  y  $HO(CH(CH_3)CH_2O)_nH$  en la que  $n = 1$  a 40, tales como 2,2-dimetil-2,3-propanodiol, 2,2-diethyl-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentano~~di~~ol, varios ciclohexanodiolos, 4,4'-metilénbisciclohexanol, 4,4'-isopropilideno~~t~~bisciclohexanol, varios xilenodiolos, varios alcoholes hidroximetilfenetilo, varios hidroximetil-3-fenilpropanoles, varios fenilenodietanoles, varios fenilendipropanoles, y varios dioles heterocíclicos tales como el dietanol 1,4-piperazina.

Otros iniciadores apropiados incluyen derivados polioxilalquilizados de compuestos con dos átomos de hidrógeno reactivo. Estos compuestos pueden contener hidroxilos primarios o secundarios, hidroxilos fenólicos, grupos mercapto, amido sulfonamido o carboxilo y se obtienen por reacción de óxidos de alqueno



tales como el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de 1-butileno, el óxido de 2-butileno, el óxido de isobutileno, el monóxido de butadieno, el óxido de estireno, o mezclas de estos monoepóxidos, con compuestos tales como dioles de la clase  
5  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , en los que  $n = 2$  a 10, propilenglicol, 2,2'-tiodietanol  
fenoles tales como 4,4'-metilendifenol, 4-4'-isopropilendifenol  
y resorcinol; alcoholes mercapto como el 2-mercaptoetanol; ácidos  
dibásicos tales como el maleico, succínico, glutánico, dápico  
10 pimélico, sebácido, ftálico, hexahidroftálico y oxi- y tiodiva-  
lérico.

Los alcoholes aminados útiles como iniciadores incluyen  
alcoholes aminados alifáticos de fórmula general:



15 en la que  $n = 2$  a 10, tales como N-metiletanolamina, isopropano-  
lamina, N-metilisopropanolamina, alcoholes aminados aromáticos  
como el alcohol para-amino-fenetilo y el alcohol para-amino-alfa-  
metilbenzilo; y varios alcoholes aminados cicloalifáticos como  
el 4-aminociclohexanol.

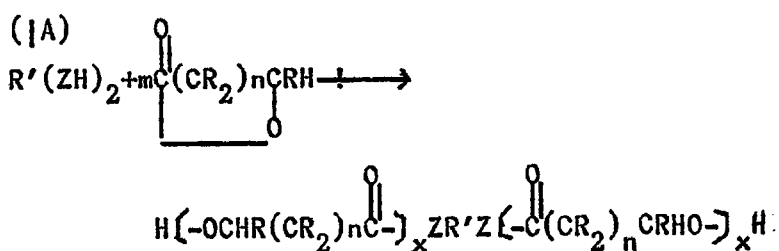
20 Entre las diaminas útiles para reaccionar con las lactonas  
están las diaminas alifáticas de fórmula general  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ,  
diaminas monosecundarias de fórmula general  $\text{R}''\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ , y dia-  
minas disecundarias de fórmula general  $\text{R}''\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NHR}''$ , en donde  
 $n = 2$  a 10 y  $\text{R}''$  es alkilo, arilo, aralkilo, o cicloalkilo; diaminas  
25 aromáticas tales como metafenilendiamina, parafenilendiamina,  
tolueno-2,4-diamina, tolueno -2,6-diamina, 1,5-naftalenodiamina,  
1,8-naftalenodiamina, meta-xililenodiamina, para-xililenodiamina,  
bencidina, 3,3'- dimetil- 4,4'-Bifenilendiamina, 4,4'-metileno-  
diamilina, 4,4'-etilenodianilina, 2,3,5,6-tetrametil-para-fenile-  
30 nodiamina, 2,5-fluorenodiamina y 2,7-fluorenodiamina; diaminas  
cicloalifáticas tales como 1,4-ciclohexanodiamina y 4,4'-metileno-  
bisciclohexilamina; y diaminas heterocíclicas tales como piper-  
zina y 2,5'-dimetilpiperazina.



Iniciadores bifuncionales adicionales útiles son los polí-  
 meros de monoepóxidos obtenidos por polimerización con cataliza-  
 dores tales como las sales oxónicas de haluros de hidrógeno; ha-  
 luros metálicos o no metálicos cuyos eteratos son complejos oxó-  
 5 nicos; haluros metálicos o no metálicos electrofílicos, haluros  
 acilo, o anhídridos de ácidos orgánicos o inorgánicos; y ácidos  
 orgánicos y sus anhídridos cuyos aniones muestran poca tendencia  
 a polarizarse.

Pueden obtenerse polímeros que contengan grupos finales  
 10 hidroxilo tratando estos productos con reactivos alcalinos al  
 completar la reacción de polimerización. Entre los monoepóxidos  
 adecuados para preparar dichos polímeros están el tetrahidrofufu-  
 rano, el óxido de trimetileno, el óxido de propileno, el óxido  
 de metileno o sus mezclas.

15 La preparación del poliéster en la primera fase puede por  
 tanto resumirse por la ecuación:



en la que n es al menos cuatro; al menos n+2 R son hidrógenos;  
 las restantes R son miembros seleccionados del grupo constituido  
 25 por radicales hidrógeno, alkilo, cicloalkilo, alkoli y aromático;  
 por lo menos una R en al menos uno de los grupos en una serie, es  
 un sustituyente distinto del hidrógeno; R' es un radical orgánico  
 seleccionado del grupo constituido por radicales alifáticos, ci-  
 cloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos; las Z consisten en  
 30 miembros seleccionados del grupo constituido por -O-, -NH- y NR''-;  
R'' es un radical hidrocarburo seleccionado del grupo constituido  
 por radicales alkilo, arilo, aralkilo, y cicloalkilo, m es por lo  
 menos 2; y la suma de las x es igual a m.



Para iniciar y continuar la polimerización de la lactona, la lactona y el iniciador-polifuncional se calientan preferiblemente a una temperatura entre unos 120 y 200°C al objeto del alcanzar una proporción de reacción práctica y deseable con un  
5 mínimo de descomposición.

No obstante la temperatura puede ser considerablemente inferior, p.e. hasta de unos 50°C, sacrificando la velocidad de reacción. Puede ser también considerablemente alta, por ejemplo de hasta 300°C, no obstante deben tomarse precauciones a estas  
10 temperaturas elevadas debido a las posibles mermas, a temperaturas por encima de los 250°, por descomposición o por reacciones laterales indeseables. Generalmente, por tanto, una gama de temperaturas de 50 a 300°C, puede considerarse operable y una gama más limitada entre unos 120 y 200°C, se considera preferible.

La polimerización puede acelerarse, y preferiblemente se acelera, incluyendo pequeñas cantidades, comprendidas entre 0,001% y 0,5% en peso, de catalizador en la mezcla de reacción. Para este fin puede emplearse una amplia variedad de catalizadores. Estos incluyen particularmente catalizadores de intercambio de  
15 éster básicos y neutros, así como ácidos.

Los catalizadores básicos y neutros de intercambio de éster preferidos por no presentar tendencia a la formación de lugares no reactivos en la molécula poliéster, incluyen generalmente los metales litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio,  
25 calcio, bario, estroncio, zinc, aluminio, cobalto, titanio, germanio, estaño, plomo, antimonio, arsénico y cério, así como sus alcoxidos, los carbonatos de las sales alcalinas y alcalino-térrreas, oxidos de estaño orgánicos y titanatos, quelatos y acilatos de titanio, litargirio, óxido de zinc, trióxido de antimonio  
30 dióxido de germanio, trióxido de cério, adetato cobaltoso, borato de zinc y sales de plomo.



Los ácidos monocarboxílicos, que poseen actividad catalítica en la abertura del anillo lactona y favorecen su polimerización no son sin embargo preferidos porque tienden a acilar los grupos terminales hidroxilo reactivos de un poliéster, aún el ácido acético y otros ácidos monocarboxílicos e incluso el ácido hexanoico así como sus derivados tales como el ácido 2-etilhexanoico. Es recomendable, si se usa un ácido monocarboxílico como catalizador que se haga en la proporción mas pequeña de la gama especificada p.e. en una cantidad del orden de 0,001% sin que exceda a un 0'5% e.p.

Los ácidos dicarboxílicos tales como succínico, maleico, glutárico, adipico, sebácidò, y ácidos ftálicos también pueden usarse para catalizar la reacción de polimerización, no obstante tienden a introducir grupos finales carboxilo en el poliéster. Entre otros catalizadores apropiados están el ácido clorhídrico ácido sulfúrico, ácido fosfórico, cloruro de cinc, tricloruro de aluminio, dicloruro de estaño, tetracloruro de estaño y trifluoruro de boro. No obstante, cuando se emplean componentes fuertemente ácidos como catalizadores, la temperatura de reacción se mantendrá preferiblemente baja, p.e. a 50-150°C, al objeto de evitar una deshidratación excesiva durante la reacción de polimerización. Por otra parte, es ventajoso neutralizar los catalizadores ácidos antes de conducir la reacción a la segunda fase.

La duración de la polimerización varía desde unos minutos a una semana, dependiendo de la lactona o mezclas de lactonas seleccionadas, del iniciador, de la temperatura de reacción y del catalizador, si hay alguno presente, Si se desea obtener un producto de color superior, es preferible llevar a cabo la reacción en ausencia de oxígeno. Ello puede cumplimentarse, por ejemplo operando bajo vacío parcial o en presencia de un gas inerte tal como el nitrógeno, que puede pasarse a través de la mezcla de reacción. Una vez completada la polimerización, puede eliminarse cualquier monómero sin reaccionar aplicando una vacío o elevada temperatura, p.e. un vacío de 1 a 5 mm. de mercurio a 120-160°C.



Se desprende de la ecuación 1 que la preparación del poli-  
éster en la primera fase del procedimiento de la presente paten-  
te tiene la singular ventaja de permitir una cuidadosa regula-  
ción del peso molecular promedio del poliéster, así como de fa-  
vorecer la formación de un poliéster substancialmente homogéneo  
5 en el que los pesos moleculares de las moléculas individuales  
son todos muy cercanos al peso molecular promedio. Esta regula-  
ción, como se evidencia en la Ecuación 1, se obtiene preseleccio-  
nando las proporciones molares de la lactona e iniciador bifun-  
cional de forma que puede ser prontamente apreciada por los téc-  
nicos en la materia.

Así, por ejemplo si se desea formar un poliéster cuyo peso  
molecular promedio sea aproximadamente 20 veces el peso molecular  
de la lactona o mezcla de lactonas inicial, las proporciones de  
15 lactona a iniciador utilizados en la polimerización se fijan a  
aproximadamente 20:1 ya que debe esperarse que en el promedio,  
cada molécula de iniciador añadirá un número aproximadamente  
igual de lactonas y un promedio de 20 moléculas de lactona será  
utilizado para cada molécula de iniciador.

Un método conveniente de medición del peso molecular del  
20 poliéster formado en la primera fase es determinar el número pro-  
medio de grupos carboxilo e hidroxilo en una cantidad dada de  
poliéster lineal. El número ácido (miligramos de KOH por gramo  
de poliéster usando fenolftaleína como indicador) es una medida  
del número de grupos carboxilo terminales en un poliéster. En los  
25 poliésteres producidos en la Fase I el número carboxilo o ácido  
es ordinaria y esencialmente muy cercano a cero, y no excede  
a diez. El número hidroxilo, que es una medida del número del  
grupos hidroxilo terminales y se define en términos de miligramos  
de KOH por gramo de poliéster, se determina añadiendo piridina y  
30 anhídrido acético al poliéster y valorando el ácido acético for-  
mado con KOH, tal como se describe en "Ind. Eng. Chem., Anal"  
Ed. Vol. 16, páginas 541-49 y en "Ind.Eng.Chem.,Anal".Ed.Vol17



pág. 394. La suma del número ácido o carboxilo y el número hidroxilo, referido como número reactivo, es una indicación del número promedio de grupos terminales presentes en el poliéster y por ello es a su vez una indicación del número de moléculas en la masa y el grado de polimerización. Un poliéster que contiene moléculas de cadena larga tendrá un número reactivo relativamente bajo, mientras que un poliéster que contenga moléculas de cadena corta poseerá un número reactivo relativamente alto.

Es preferible seleccionar las lactonas de partida e iniciadores y sus proporciones relativas para producir poliésteres con un número carboxilo lo más bajo posible y no mayor que diez y un número hidroxilo entre aproximadamente 40 y 60 de manera que el peso molecular promedio del poliéster esté comprendido entre unos 1900 y 2000. Se prefieren estos límites de peso molecular ya que producen cadenas diisocianato poliéster-poliuretano extendidas linealmente de longitud óptima en la segunda fase y favorecen la formación eventual de un elastómero de óptimas propiedades de baja temperatura de cuarteo, elevada tenacidad y cualidades de no endurecimiento. No obstante, se comprenderá que puede ampliarse la gama de pesos moleculares, p.e. desde uno tan bajo como 300 (correspondiente a un número hidroxilo de 374) si se desean propiedades mas rígidas y hasta tan alto como 5000 y aún 7000 (correspondiente a un número hidroxilo de 16) si es más importante una mayor elasticidad que una elevada tenacidad.

Una de las ventajas sobresalientes del procedimiento de la patente que se distingue por las características superiores de los productos obtenidos, es que la preparación de los poliésteres puede llevarse a cabo bajo condiciones substancialmente anhidras, mientras que con los métodos convencionales de preparación de poliésteres, p.e. por condensación de ácidos carboxílicos con un glicol, diamina o alcohol aminado, se produce separación de agua, lo que requiere cuidados considerables para eliminarla. Es impor-

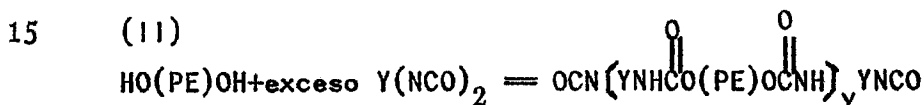


tante que el poliéster utilizado en la segunda fase del procedimiento esté en condición substancialmente anhidra si debe evitarse la formación de burbujas o un prematuro enlace transversal. Los poliésteres producidos en la primera fase de este proceso son estables y pueden mantenerse en estado substancialmente anhidro con, relativamente, escasas dificultades.

SEGUNDA FASE

(Extensión lineal).

Se ha encontrado ventajoso alargar los poliésteres lineales p.e. poliésteres substituidos, copoliésteres y mezclas de poliésteres, obtenidos en la primera fase, después de una cuidadosa eliminación de toda traza de humedad, mediante reacción de sus grupos hidroxilo terminales con un exceso de diisocianato, tal como se representa en la siguiente reacción:



en la que HO (PE) OH es una representación abreviada del poliéster con sus grupos característicamente interconectados derivados de la lactona y sus grupos terminales hidroxilos formados en la primera fase. Y es un miembro seleccionado del grupo constituido por radicales bivalentes alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos e y es al menos uno como término medio.

Se habrá observado en la Ecuación II que el uso de un exceso de diisocianato proporciona un medio eficiente para regular el grado de extensión lineal de la molécula poliéster-poliuretano. Si se escogen las proporciones de poliéster y diisocianato de manera que el número de grupos hidroxilo terminales reactivos del poliéster sea igual al número de grupos reactivos isocianato en el diisocianato, se formarán cadenas extremadamente largas, de alto peso molecular.

El polímero resultante tiene un punto de fusión elevado, conserva su solubilidad original, y puede ser estirado en fila-



mentos. Utilizando no obstante un exceso óptimo de un 30 a 60% de diisocianato, se mantiene una regulación de la longitud de la molécula de poliéster-poliuretano y la formación de un diisocianato de poliéster-poliuretano con las características más deseables para la producción, en una última fase, de un polímero gomoso que se reblandece gradualmente en una amplia gama de temperatura y no se estira en frío. Es necesario un gran exceso de diisocianato, hasta varios cien porcientos, si se desea el tipo más rígido del producto de poliuretano.

La reacción del poliéster con el diisocianato puede tener lugar a temperaturas que varían desde la temperatura ambiente hasta por encima de los 300°C. No obstante, la temperatura preferida está comprendida entre unos 100 y 150°C, habiéndose escogido el límite superior de la temperatura de reacción sobre la base de la estabilidad térmica de los productos de reacción y de los diisocianatos, mientras el límite inferior viene determinado por la velocidad de reacción mas baja que resulte económica. Por debajo de los 75°C la velocidad de reacción es demasiado baja para ser practicable, a no ser que se emplee un catalizador, y por encima de unos 300°C existe el peligro de descomposición destructiva de los reactivos y producto de reacción.

El tiempo de reacción puede variar desde varios minutos hasta a más de un día, dependiendo de la temperatura de reacción y de la clase de poliéster y diisocianato empleados así como de la ausencia o presencia de un acelerador o retardador y de la clase del mismo. Lo más deseable, es ajustar las condiciones para poder regular la reacción de manera que se complete en unos diez a sesenta minutos.

Si se desea, la reacción, puede acelerarse empleando catalizadores tales como bases inorgánicas, particularmente bases orgánicas terciarias tales como aminas y fosfinas terciarias. Entre las últimas están las N-N'-dimetil-anilina, N,N'-dimetil-



5 hexahidroanilina, N,N'-dimetil piperacina, la N-metil-morfolina, tribencil-amina, la N,N'-dimetilbecilamina, trietilamina, trialquil fosfinas, dialaquilfenil fosfinas, alquildifenil fosfinas,+ etc. Las concentraciones de catalizador pueden variar considerablemente; concentraciones entre un 0,001 y 5%, basado en el peso total de los ingredientes, se ha encontrado que son suficientes.

10 Entre los retardadores apropiados para la reacción poliéster-diisocianato están los ácidos tales como el ácido clorhídrico el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido bórico, y los ácidos orgánicos; los haluros de acilo tales como el cloruro de acetilo y el bromuro de acetilo; los haluros de sulfonilo tal como el cloruro de para-toluenesulfonilo; los haluros de ácido inorgánico tales como el tribromuro de fósforo, el tricloruro de fósforo, el oxiclорuro de fósforo, el cloruro de sulforilo y el cloruro de tionilo, y el dióxido de azufre o las sulfonas ácidas. Es de desear la adición de un retardador en algunos casos, no sólo al objeto de retrasar la velocidad de reacción entre los grupos terminales hidroxilo y los isocianato, sinó también para inhibir  
15 la reacción entre los grupos isocianato y los grupos uretano formados en la segunda fase.

20 Si el poliéster de partida de la primera fase contiene materiales de reacción alcalinos, deberá neutralizarse o acidificarse ligeramente por adición de ácidos o cloruros ácidos. Por ejemplo, los óxidos de polietileno se preparan catalizando la polimerización del óxido de etileno con hidróxido sódico o potásico u otros catalizadores básicos. Si estos óxidos de polietileno se emplean como iniciadores para la polimerización de la lactona, el poliéter-éster resultante contiene algunos grupos finales carboxilato sódico o potásico que son catalizadores eficientes para la reacción isocianato en la segunda fase. Al objeto de evitar en la segunda fase un enlace transversal casi instantáneo o prematuro (procedimiento que da elastómeros inferiores),  
25  
30



el poliéter-éster debe neutralizarse o acidificarse ligeramente.

La reacción de extensión de cadena del poliéster con el diisocianato puede llevarse a cabo con una amplia variedad de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, siendo los diisocianatos aromáticos los más apropiados a causa de su gran reactividad. Entre los diisocianatos útiles para esta reacción están los diisocianatos 2,4- m - y p-fenileno y, diisocianatos 2,6 tolieno, diisocianato 2,3,5,6-tetrametil-parafenileno, diisocianato m-xilileno, diisocianato 4,4'-bifenileno, diisocianato 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, diisocianato 3,3'-dimetoxi-4,4' bifenileno, diisocianato p,p'-bibencilo, diisocianato p,p'-difenilmetano, diisocianato 4,4'-metileno bis orto toliolo, diisocianato 1,5 naftaleno, diisocianatos de fluoreno, diisocianatos de pireno, diisocianatos de criseno, etc. La tabla en la publicación de Siefken (Análes 562, págs. 122-135)(1949), da una lista de otros numerosos diisocianatos útiles para llevar a cabo esta reacción.

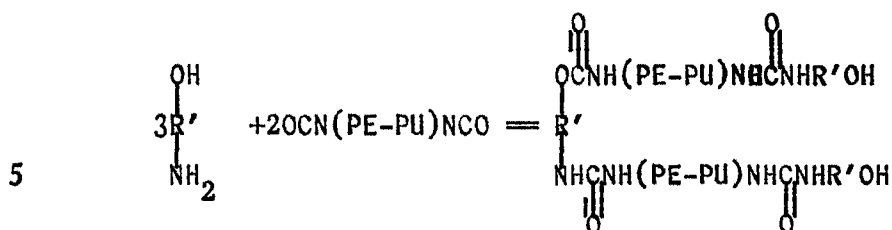
### TERCERA PARTE:

(Preparación de la goma)

Al objeto de extender ulteriormente los diisocianatos poliéster-poliuretano obtenidos en la segunda fase y también para efectuar un enlace transversal de las moléculas, el poliéster-poliuretano se reacciona con un reactivo polifuncional, preferiblemente bifuncional. Tal reacción ulterior de alargamiento de cadena se ilustra en la Ecuación III siguiente, con tres moles de un alcohol amínico y dos moles de diisocianato poliéster-poliuretano, la cual abreviada para mayor claridad es OCN (PE - PU)NCO para indicar los grupos isocianato terminales reactivos obtenidos usando un exceso de diisocianato en la fase segunda, para mostrar las reacciones de los grupos amino e hidroxilo de un reactivo bifuncional.



(III)



10 Resulta evidente de la Reacción III que el grupo hidroxilo de un reactivo bifuncional en esta fase, reacciona con un grupo isocianato terminal para formar un grupo uretano- $\text{OOCNH=}$  y que el grupo amino de un reactivo bifuncional lo hace formando un grupo urea  $\text{-HNCONH-}$ . Hay motivo para creer que, simultáneamente con la Reacción III, los productos de la reacción III y los diisocianatos libres reaccionan para efectuar un enlace transversal. Estas reacciones pueden tener lugar de varias maneras. Así, por ejemplo, un grupo isocianato terminal puede reaccionar con un hidrógeno reactivo de: (a) un grupo amido de un producto de la segunda fase preparado inicialmente con una amina o un amino-alcohol para formar un enlace transversal acilurea, (b) un grupo uretano de un producto de la segunda fase o de un producto de la tercera fase preparado con un reactivo que contenga un grupo hidroxilo para formar un enlace transversal éster alofánico, y (c) un grupo urea de un producto de la tercera fase preparado con un reactivo que contenga un grupo amino para formar un enlace transversal biuret. Algunas de estas reacciones también pueden tener lugar, si bien en proporción mas reducida, antes de la adición del reactivo polifuncional en la tercera fase, debido a la formación de un número de grupos uretano en la segunda fase y a su facultad para introducirse en reacciones de enlace transversal lentas con grupos isocianato terminales.

15

20

25

30

El reactivo con el cual reacciona en esta fase, el diisocianato poliéster-poliuretano de la segunda fase, es preferiblemente un compuesto bifuncional tal como un glicol, un alcohol



aminado, o una diamina. Queda enteramente dentro del alcance del procedimiento de esta patente, no obstante, la utilización en esta fase de reactivos altamente funcionales con tres o aún más grupos reactivos hidroxí o amino y, además, la utilización  
5 de reactivos tales como agua y otros que contengan grupos ácido carboxílico.

Substancialmente todos los reactivos bifuncionales que son utilizables en la primera fase lo son también en esta fase. No obstante, no es aconsejable, cuando se desea una elevada tenaci-  
10 dad del producto final, usar aquellos de peso molecular elevado tales como p.e. compuestos de polioxialquileo de fórmula  $(HO(CH_2CH_2O)_nH, y, HO(CH(CH_3)CH_2O)_nH$  en las que  $n$  es superior a 6. Entre los reactivos bifuncionales encontrados particularmente apropiados sólo o mezclados unos con otros en esta fase, están  
15 el etilenglicol, el trimetilenglicol, el 1,4-butinodiol, el 1,4-butenodiol, el tetrametilenglicol, el pentametilenglicol, el hexametilenglicol, el decametilenglicol, el quinitol, la etanolamina, el 3-amino-propanol, el 4-aminobutanol, el 5-aminopentanol, el 6-aminohexanol, el alcohol para-amino bencilico, el alcohol  
20 m-aminoalfa-metilbencilico, el alcohol p-aminofeniletílico, la etilendiamina, la trimetilendiamina, la tetrametilendiamina, la pentametilendiamina, la hexametilendiamina, la decametilendiamina, la m-fenilendiamina, la 2,4-tolililendiamina, la p-fenilendiamina, la 4,4'-bifenilendiamina, la 3,3'-dicloro-4,4'-bifenilendiamina,  
25 la 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiamina, la 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilendiamina, la p,p'-bibenciliamina, la p,p'-difenilmetanodiamina, las 2,5- y 2,7- fluorendiaminas, las 3,8- y 3,10-pirendiaminas, la piperazina, y varias metil- y polimetil-piperacinas. Los reactivos bifuncionales de este tipo se prefieren en esta fase  
30 del proceso por razón de que actúan como extensores de cadena sin la formación de burbujas de dióxido de carbono en la masa.



5 Cuando no se persigue elasticidad para la goma y la resina final y se permite o se desea una rigidez, es factible emplear en esta fase reactivos bifuncionales de elevado peso molecular y materiales poli-funcionales tales como polioles y poliaminas p.e.; 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, trimetilol propano, trimetiloletano, pentaeritritol, dietanolamina, diisopropanolamina, 2-(2-aminoetilamino) etanol, dietilentriamina, y trietilentetramina.

10 Los agentes tales como el agua y el ácido carboxílico también son utilizables y de hecho deseables cuando la finalidad es la producción de un material espumoso y cuando no se requiere la preparación de una goma almacenable. Si se desea, la producción de espuma por las burbujas de CO<sub>2</sub> puede eliminarse por amasado u otros procesos.

15 Si bien la Reacción III implica, sólo con fines ilustrativos, tres moles de un reactivo Bifuncional y dos moles de un diisocianato poliéster-poliuretano p.e. un 50% en exceso de un reactivo bifuncional, la cantidad de reactivo bifuncional empleada para un resultado óptimo está comprendida entre un 1 a 20% en exceso. El uso de un exceso superior a un 20% da como resultado un sistema que, generalmente, es más rígido que lo deseado para la producción de materiales elastoméricos, y el uso de un equivalente de reactivo bifuncional da como resultado un sistema completamente enlazado transversalmente que deja de ser una goma. No obstante, se entenderá que si bien se recomienda un exceso de 1 a 20% de reactivo bifuncional para la tercera fase, no están fuera del alcance del procedimiento de esta patente desviaciones de estos porcentos al objeto de obtener sistemas más rígidos o más enlazados transversalmente.

30 La reacción del diisocianato poliéster-poliuretano con un reactivo polifuncional puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente a por encima de 200°C.



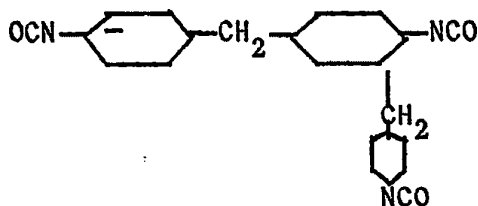
Las temperaturas preferidas son las comprendidas entre 100 y 150°C. El tiempo de reacción puede variar desde algunos minutos a un día, dependiendo de la temperatura de reacción. Si se desea pueden usarse catalizadores similares a los empleados en la segunda fase y en cantidades parecidas.

CUARTA FASE

(Curado)

El curado final se lleva a cabo con un poliisocianato, preferiblemente un poliisocianato aromático. Aunque el poliisocianato empleado en el curado final puede ser, si se desea, el mismo o un diisocianato diferente comparado con el usado en la segunda fase, también puede ser un diisocianato tri- o polifuncional. Uno de los poliisocianatos mas atractivos apropiados para la cuarta fase, es el producto de fórmula:

15



20

así como sus isómeros, obtenibles por fosgenación del producto de reacción de la anilina y del formaldehido.

En una variante preferida del procedimiento de la presente patente, aproximadamente un 3 a 7% en peso, basado en el peso de la goma, de un poliisocianato adicional, se mezcla con la goma en una amasadora convencional o en un dispositivo de mezcla apropiado y la mezcla se cura en un molde a una temperatura de unos 140-160°C en unos períodos minutos. Si no presenta inconvenientes un tiempo de moldeo superior a los quince minutos, la temperatura de curado puede rebajarse considerablemente, p.e. puede ser inferior a unos 100°C. En el molde, el curado se cumple aparentemente por reacción de un exceso de grupos amino o hidroxilo con el poliisocianato nuevamente mezclado, así como por reacción de los grupos isocianato terminables

30



libres restantes con átomos de hidrógeno de la urea y grupos uretano, para formar un polímero fuertemente enlazado transversalmente.

5 Por este procedimiento, los elastómeros obtenidos poseen una excelente tenacidad, una temperatura de cuarteo excepcionalmente baja y un endurecimiento o cristalización apenas perceptibles. Las propiedades de no endurecimiento de los elastómeros obtenidos según el procedimiento de la presente patente no sólo se han demostrado por los ensayos efectuados después de un almacenamiento prolongado  
10 sino también por radiografías de los elastómeros separados de 300-400% su longitud original. Mientras los elastómeros preparados por otros métodos y a partir de otros materiales de partida presentan una tendencia a cristalizar, los elastómeros preparados según el procedimiento de la presente patente no la presentan. De presentarla, la cristalización no es suficiente para que cause un endurecimiento de la composición elastomérica.  
15

Un considerable número de agentes modificadores pueden añadirse al elastómero en cualquier fase de su producción después de la formación del poliéster. Estos materiales incluyen agentes de  
20 relleno tales como el negro carbón, varios yesos, óxido de zinc, dióxido de titanio y similares; varios tintes; plastificantes tales como poliésteres que no contengan cualquier grupo final reactivo, ácido esteárico y otros ácidos grasos, ésteres orgánicos del ácido esteárico y otros ácidos grasos, sales metálicas de ácidos grasos,  
25 ftalato de dioctilo, disuccinato de tetrabutilo, y similares. También es posible incluir agentes que faciliten la extracción del molde, que algunas veces son muy útiles en la elaboración de composiciones elastoméricas. Entre otros productos útiles para este fin están las películas de "Teflon" o resinas de fluoroteno, los aceites  
30 de silicona, los aceites de fluoroteno, las grasas polietilénicas, las ceras parafínicas, la gelatina de petróleo, los "Carbowaxes", los aceites minerales, los aceites vegetales y similaresx



Las ventajas del procedimiento de la presente patente y de los productos obtenidos aparecerán más claramente en los siguientes ejemplos que se detallan incluidos sólo con finalidad ilustrativa, para enseñanza de los mejores modos estudiados hasta ahora para llevar a cabo el procedimiento de la presente patente.

EJEMPLO 1

Se preparó un poliéster calentado, a 165-190°C durante 8'5 horas, 57 gramos de epsilon caprolactona no substituída, una mezcla de 78 gramos de trimetil-epsilon-caprolactonas y 13,2 gramos de 2,2-dietil-1,3-propanodiol en presencia de 1cc. de ácido 2-etilhexanoico como catalizador. El poliéster resultante fué extractado a una temperatura de hasta 205°C a una presión de 3 mm. de mercurio, evacuando 111 gramos de un polímero líquido de color ambarino, con un número hidroxilo de 92,5 y un peso molecular estimado en aproximadamente 1200.

Una parte de tres gramos de este poliéster se disolvió en 10 cc. de clorobenceno, y se añadieron 0,876 gramos de diisocianato de 4,4'-difenileno, sometiendo la mezcla a reflujo durante tres horas. Luego se hizo pasar vapor a través de la mezcla de reacción y después de un corto tiempo se obtuvo un elastómero altamente enlazado-transversal, que contenía burbujas.

Una tercera muestra de 30 gramos del poliéster se hizo reaccionar a 130°C durante 1 hora, con 9,44 gramos de diisocianato de 4,4'-bifenileno, después de lo cual se añadieron 0,95 gramos de quinitol (1,4-ciclohexanodiol) y la mezcla se agitó durante 5,5 horas más a 100-125°C. La goma resultante era un elastómero blando. Posteriormente se calentó a 100°C durante 16 horas y luego se moldeó en forma de un disco de 1,7mm. de espesor, que tenía las siguientes características físicas:

30	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	63'2
	Alargamiento, porcentaje .....	875
	Carga, 100% alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> ....	8'78
	Módulo rigidez ASTM, Kg/cm <sup>2</sup> .....	16'23
	Dureza, Shore "A" .....	40



EJEMPLO 2

221 gramos de goma-metil-epsilon-caprolactona se calentaron con 7,1 gramos de etilenglicol bajo nitrógeno y en presencia de 0,005 gramos de carbonato potásico durante 48 horas a 150-180°C.

5 Pasado este tiempo ya no se pudo recuperar monómero. El poliéster resultante era un líquido viscoso ligeramente amarillento con un número hidroxilo de 54,1, un número carboxilo de 0,1 y un peso molecular de 2075.

10 100 gramos de este poliéster se calentaron a 130-150°C con 18,1 gramos de diisocianato de p,p'-difenilmetano. Después de enfriar los reactivos a 120°C, se añadieron 1,8 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó hasta obtener una goma elastomérica. Este producto elastomérico no presentaba tendencia a endurecerse y se amasó en forma de una hoja fina en una amasadora para goma.

15 Una parte de la goma se curó en un molde durante 15 min. a 160°C, después de mezclarla con un 5% en peso de diisocianato de 4,4'-bifenileno. Un disco de 1,7 mm. de espesor de este elastómero presentaba las siguientes propiedades físicas:

20	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> a.....	70,3
	Alargamiento a la rotura, % .....	640
	Carga a 300% alarg., Kg/cm <sup>2</sup> .....	22,84
	Temp. de cuarteo. °C .....	-62
	Dureza, Shore "A" .....	45

25 EJEMPLO 3

120 gramos de una epsilon-caprolactona no substituída y 80 gramos de una mezcla de beta-, gama- y delta-metil-epsilon-caprolactonas se copolimerizaron con 6,4 gramos de etilenglicol en presencia de 0,02 gramos de calcio, calentando a 180°C, bajo nitrógeno, durante 86 horas. Después de este tiempo, no podían recuperarse monómeros bajo vacío. El poliéster resultante era un líquido viscoso ligeramente amarillo con un número hidroxilo de 58,1 y un número carboxilo de 1,0.



Se hicieron reaccionar 115 gramos de este poliéster con 22,3 gramos de diisocianato de p,p'-difenilmetano a 130-150°C. Después de haberse enfriado los reactivos a 120°C, se añadieron 2,2 gramos de etanolamina y se agitó la mezcla hasta obtener una goma elastomérica. Se amasó este producto en una hoja fina en una amasadora para goma. No se endureció con el tiempo.

Un 5% en peso de diisocianato de 4,4'-bifenileno se añadió a una parte de la goma obtenida en la amasadora. El material se moldeó en un disco de 1,7 mm. de espesor, calentado bajo presión por unos 15min. a 160°C. El elastómero poseía las siguientes propiedades físicas:

	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	92'09
	Alargamiento a la rotura, porciento.....	450
	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> .....	38'66
15	Módulo rigidez ASTM, Kg/cm <sup>2</sup> .....	42'18
	Temp. de cuarteo, °C .....	-74
	Dureza, Shore "A" .....	57

EJEMPLO 4

140 gramos de una mezcla de beta-, gama- y delta-metil-epsilon-caprolactonas similar a la mezcla empleada en el Ejemplo 3, se copolimerizó con 3,3 gramos de etilenglicol en presencia de 0,01 gramos de calcio, calentando a 170-180°C bajo nitrógeno durante 86 horas. Después de este tiempo, ya no se recuperaban monómeros bajo vacío. El poliéster resultante era un líquido viscoso con un número hidroxilo de 49,8 un número carboxilo de 1,0 y un peso molecular de 2250.

115 gramos de este poliéster se hicieron reaccionar con 21,1 gramos de diisocianato de p,p'-difenilmetano a 130-150°C. Después de enfriar los reactivos a 120°C, se añadieron a la mezcla 1,9 gramos de etanolamina y se agitó hasta obtención de una goma elastomérica. Este producto no presentaba tendencia a endurecerse.



A una parte de esta gomaz se le añadió un 5% en peso de diisocianato de 4,4'-bifenileno en una amasadora de goma. Se moldeó la mezcla en un disco de 1,7 mm. de espesor calentando bajo presión durante 15 minutos a 160°C. El elastómero resultante posea las siguientes propiedades físicas:

5	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	55,53
	Alargamiento a la rotura por ciento .....	308
	Larga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> ...	52'72
	Temperatura de cuarteo, °C .....	-72
10	Dureza, Shore "A" .....	52

EJEMPLO 5

Se preparó un copoliéster calentando 539 gramos de epsilon-caprolactona y 602 gramos de una mezcla de beta-, gama- y delta-metil-epsilon-caprolactonas con 31 gramos de etilenglicol en presencia de 0,55 gramos de metóxido de calcio a 160-180°C bajo nitrógeno, durante 20 horas. El copoliéster resultante era un líquido viscoso amarillo con un número hidroxilo de 48,4, un número carboxilo de 0,3 y un peso molecular de unos 2315.

Se hicieron reaccionar 300 gramos de este copoliéster con 52,2 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno a 130-140°C. A continuación, con los reactivos a 130°C, se añadieron a la mezcla 4,8 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó hasta la obtención de una goma elastomérica. Este producto no se endureció al cabo de un largo almacenamiento.

A dos partes de esta goma, se le añadieron los siguientes ingredientes en una amasadora de goma:

80

Muestra A	Muestra B
3% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno.	7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno.



Los materiales resultantes se moldearon en discos de 1,7 mm. de espesor por caldeo bajo presión durante 15 min. a 160°C. Los elastómeros curados poseían las propiedades siguientes:

	Muestra A	Muestra B
Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup>	231,99	183,78
Alargamiento, porciento	635	415
Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup>	42,18	91,39
Temp. de cuarteo, °C	-74	-76
Dureza	60	63

### EJEMPLO 6

Se preparó un copoliéster calentando 500 gramos de una mezcla de  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -y  $\epsilon$ -metil-epsilon-caprolactonas (obtenida a partir de una mezcla de orto-, meta- y para-cresoles) con 14,5 gramos de etilenglicol en presencia de 0,25 gramos de óxido de dibutil-estaño a 170°C bajo nitrógeno y durante 4 horas. El copoliéster resultante era un líquido viscoso ligeramente amarillo con un número hidroxilo de 43,7, un número carboxilo de 2,3 y un peso molecular de unos 2320.

300 gramos de este copoliéster se hicieron reaccionar a 130-140°C con 54 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno. Luego, con los reactivos a 130°C, se añadieron 5 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó hasta la obtención de una goma elastomérica. Esta goma no presentaba tendencia a endurecerse con el tiempo.

Un 5% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno se mezcló con una parte de esta goma en una amasadora. Luego se moldeó el material en un disco de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante quince minutos a 160°C. El elastómero curado presentaba las siguientes propiedades físicas.



	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	119,51
	Alargamiento a la rotura, porciento...	625
	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> ..	52,72
	Temperatura de cuarteo, °C .....	-56
5	Dureza .....	55

EJEMPLO 7

Se preparó un copoliéster calentando 261 gramos de ε-caprolactona y 139 gramos de una mezcla de di-metil-ε-caprolactonas (obtenidas a partir de la destilación de un xilenol a 215,5 - 219°C) con 11,6 gramos de etilenglicol en presencia de 0,2 gramos de óxido de dibutilestano a 170°C, bajo nitrógeno durante diez y nueve horas. El copoliéster resultante era un líquido viscoso amarillo con un número hidroxilo de 48,3 un número carboxilo de 1,9 y un peso molecular de unos 2190.

300 gramos de este copoliéster se hicieron reaccionar con 55,3 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4-bifenileno a 130-140°C. Luego, con los reactivos a 130°C, se añadieron 5,1 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó hasta obtener una goma elástica. La goma se aplanó en una lámina fina en una amasadora, sin que presentara tendencia a endurecerse con el tiempo. A cada una de dos partes de esta goma, se les añadieron un 5% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno, en una amasadora fría.

La primera parte (muestra A) se curó calentándola bajo presión durante treinta minutos a 160°C, mientras que la segunda parte (muestra B) se curó calentándola bajo presión durante quince minutos a 160°C. Las dos muestras curadas, con un espesor de 1,7mm. poseían las siguientes propiedades físicas:

	Muestra A	Muestra B
Tenacidad Kg/cm <sup>2</sup> .....	165,20	149,38
Alargamiento, porciento.....	360	580
Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> .	123,02	56,94
Temperatura de cuarteo, °C .....	-66	-66
Dureza .....	70	61



### EJEMPLO 8

Se preparó un copoliéster calentado 270° gramos de epsilon-caprolactona y 130 gramos de una mezcla de metil-epsilon-caprolactonas (obtenida a partir de una mezcla de orto, meta-y para-cresoles) con 11,6 gramos de etilenglicol en presencia de 0,2 gramos de óxido de dibutilestaño a 170°C. bajo nitrógeno durante veinte y dos horas. El copoliéster resultante era un líquido viscoso con un número hidroxilo de 49,4, un número carboxilo de 0,8 y un peso molecular de unos 22000.

Se hicieron reaccionar 300 gramos de este copoliéster a 130°C con 54,2 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno. Luego, con los reactivos a 130°C., se añadieron a la mezcla 4,8 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó hasta obtener una goma elástica. La goma se amasó en una hoja fina en una amasadora, sin que presentara tendencia a endurecerse con el tiempo.

En una amasadora fría se mezcló un 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno con una parte de esta goma. Luego se moldeó el material en un disco de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante 15 minutos a 160°C. El elastómero resultante presentaba las siguientes propiedades físicas:

	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	198,59
	Alargamiento a la rotura, por ciento.....	525
25	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> .....	77,33
	Temperatura de cuarteo, °C .....	inf. a -74
	Dureza .....	70

### EJEMPLO 9

Se preparó un copoliéster por calentamiento de 500 gramos de una mezcla de metil-epsilon-caprolactonas con 14,5 gramos de etilenglicol en presencia de 0,25 gramos de óxido de dibutilestaño a 170°C bajo nitrógeno durante tres horas. El copoliéster resultante era un líquido viscoso amarillo con un número hidroxilo de 43,7, un número carboxilo de 2,3 y un peso molecular de unos 2320.



Se preparó un poliéster calentado 1682 gramos de epsilon-caprolactona con 48,8 gramos de etilenglicol a 170°C. bajo nitrógeno durante cuarenta y ocho horas. El poliéster resultante era un sólido ceroso blanco con un número hidroxilo de 44,5 un número  
5 carboxilo de 1,1 y un peso molecular de unos 2370.

126 gramos del copoliéster se mezclaron con 126 gramos del poliéster y la mezcla se hizo reaccionar a 130°C con 42,7 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-, 4,4'-bifenileno. Luego, con los reactivos a 130°C, se añadieron 4,0 gramos de etanolamina y  
10 la mezcla se agitó hasta la obtención de una goma elastomérica. La goma se amasó en una hoja fina en una amasadora, sin que presentara tendencia al endurecimiento con el tiempo.

Se mezcló un 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno con una parte de esta goma, en una amasadora. Luego  
15 se moldeó el material en un disco de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante quince minutos a 160°C. El elastómero resultante poseía las siguientes propiedades físicas:

Tenacidad Kg/cm <sup>2</sup> .....	152,90
Alargamiento a la rotura, porciento.....	435
20 Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> .....	83,65
Temperatura de cuarteo, °C .....inf. a ...	-74
Dureza .....	65

#### EJEMPLO 10

25 Se preparó un copoliéster calentado 405 gramos de epsilon-caprolactona y 195 gramos de una mezcla de metil-epsilon-caprolactonas con 39,9 gramos de alcohol meta-amino-alfa-metilbenzilo en presencia de 0,3 gramos de óxido de dibutilestaño a 170°C. bajo nitrógeno durante veinte horas. El copoliéster resultante era  
30 un líquido viscoso amarillo con un número hidroxilo de 47,3, un número carboxilo de 1,3 y un peso molecular de unos 2250.

Se reaccionaron 250 gramos de este copoliéster con 44,2 gramos



de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno a 130°C. Luego, con los reactivos a 130°C, se añadieron 4,1 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó hasta obtener una goma elastomérica. En una amasadora se amasó este producto en una hoja fina, sin que presentara tendencia de endurecimiento con el tiempo.

A dos partes de esta goma se añadieron, respectivamente, y en una amasadora 5% y 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno.

Luego se moldearon las mezclas resultantes en discos de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante quince minutos a 160°C. Los elastómeros curados poseían las siguientes propiedades físicas:

Porcentaje diisocianato	5	7
Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup>	169,28	181,79
Alargamiento, porcentaje	491	425
Carga a 300% de alargamiento Kg/cm <sup>2</sup>	69,59	94,90
Temperatura de cuarteo, °C inf. a	-74	-74
Dureza	80	60

EJEMPLO 11

Se preparó un copoliéster por calentamiento de 391 gramos de epsilon-caprolactona y 209 gramos de una mezcla de di-metil-epsilon-caprolactonas (obtenida a partir del producto de destilación del xilenol a 212,5-219°C) con 17,1 gramos de etanolamina en presencia de 0,3 gramos de óxido de dibutilestano a 170°C. bajo nitrógeno durante 24 horas. El copoliéster resultante era un líquido viscoso amarillo con un número hidroxilo de 57,6 un número carboxilo de 2,2 y un peso molecular de unos 1810.

Se añadieron 0,3 gramos de cloruro de acetilo a 100°C. a 250 gramos de este copoliéster para retardar la siguiente reacción con el isocianato. Luego se calentó el copoliéster a 130°C. añadiéndose 54,8 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4-4'-bifenileno. Subs-



guientemente, con los reactivos a 130°C, se añadieron 5,1 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó hasta obtener una goma elástica.

5 En una amasadora se amasó la goma en forma de hoja fina, sin que ésta presentara tendencia a endurecer con el tiempo.

En una amasadora se mezclaron una parte de esta goma con un 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno. Luego se moldeó el material en un disco de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante quince minutos a 160°C. El elastómero  
10 resultante presentaba las siguientes propiedades físicas:

15	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	152,90
	Alargamiento a la rotura, porciento .....	480
	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> .....	79,68
	Temperatura de cuarteo, °C .....	-60
15	Dureza .....	63

#### EJEMPLO 12

Se preparó un copoliéster por calentamiento de 675 gramos de epsilon-caprolactona y 325 gramos de una mezcla de metil-epsilon-caprolactonas (obtenida a partir de una mezcla de orto-, para-, y  
20 meta-cresoles) con 29 gramos de etilenglicol en presencia de 0,5 gramos de óxido de dibutilestaño a 170°C bajo nitrógeno por diez y siete horas. El copoliéster resultante era un líquido viscoso incoloro con un número hidroxilo de 48,6, un número carboxilo de 1 y un peso molecular de unos 2200.

25 Se hicieron reaccionar 250 gramos de este copoliéster con 44,6 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno a 115-130°C. Luego, con los reactivos a 120°C, se añadieron 7,85 gramos de quitinol y la mezcla se agitó hasta obtener una goma elastomérica. Este producto se amasó en una amasadora en forma  
30 de una hoja fina, sin que ésta presentara tendencia a endurecerse con el tiempo.

A dos partes, de esta goma, se le añadió respectivamente



un 5% y 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno en sendas amasadoras. Los materiales resultantes se moldearon en discos de 1,7 mm de espesor por calentamiento bajo presión durante 15 minutos a 160°C. Los elastómeros curados poseían las siguientes propiedades físicas:

Porcentaje de diisocianato	5	7
Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup>	111,77	119,51
Alargamiento, porciento	380	340
Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup>	66,78	98,42
Temp. de cuarteo inf. a	-75	-75
Dureza	63	64

EJEMPLO 13

250 gramos del copoliéster descrito en el Ejemplo 12 se reaccionaron con 44,6 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno a 115-130°C. A continuación, con los reactivos a 120°C., se añadieron 6,1 gramos de 1,4-butanodiol y la mezcla se agitó hasta la obtención de una goma elastomérica. El producto después de ser tratado en una amasadora, no presentaba tendencia a endurecerse con el tiempo.

A dos partes de esta goma, se les añadió respectivamente un 5% y 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno, en sendas amasadoras.

Los materiales resultantes se moldearon luego en discos de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante quince minutos a 160°C. Los elastómeros curados poseían las siguientes propiedades físicas:



Porcentaje de diisocianato	5	7
Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup>	166,96	172,93
Alargamiento, porciento	585	515
Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup>	53,42	70,30
Temperatura de cuarteo, inf. a	-75	-75
Dureza	70	76

10 **EJEMPLO 14**

250 gramos del copoliéster descrito en el Ejemplo 12 se reaccionaron con 44,6 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno a 115-130°C. Luego, con los reactivos a 120°C, se añadieron 13,4 gramos 4,4'-metilenodianilina y la mezcla se agitó hasta obtener una goma elastomérica. Este producto después de elaborado en la amasadora, no presentaba tendencia a endurecerse con el tiempo.

A dos partes de esta goma se les añadió respectivamente, un 5% y un 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno en sendas amasadoras. Los materiales resultantes se moldearon en discos de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante quince minutos a 160°C. Los elastómeros curados poseían las siguientes propiedades físicas:

25

Diisocianato, porcentaje	5	7
Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup>	227,77	232,69
Alargamiento, porciento	530	440
Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup>	106,85	138,84
Temperatura de cuarteo	-60	-60
Dureza	75	77

30



EJEMPLO 15

200 gramos del copoliéster descrito en el Ejemplo 12 se reaccionaron a 115-130°C. con 35,9' gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno. Luego, con los reactivos a 120°C, se  
 5 añadieron 7,5 gramos de alcohol meta-amino-alfa-metilbenzilo y la mezcla se agitó hasta la obtención de una goma elastomérica. La goma se amasó en una amasadora en forma de una hoja fina, que no presentó tendencia al endurecimiento con el tiempo.

Con una parte de esta goma y en una amasadora se mezcló un  
 10 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno. Luego se moldeó el material en forma de un disco de 1,7mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante quince minutos a 160°C. El elastómero curado presentaba las siguientes propiedades:

	Tenacidad, Kg/cm2 .....	253,64
15	Alargamiento a la rotura, porciento.....	515
	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm2 .....	84,36
	Temperatura de cuarteo, °C .....	-70
	Dureza .....	68

EJEMPLO 16

20 Se preparó un copoliéster calentado 76,9 gramos de zeta-enantolactona y 68,5 gramos de epsilon-caprolactona con 4,09 gramos de etilenglicol a 170°C. bajo nitrógeno durante tres horas. El copoliéster resultante era un sólido ceroso blanco con un número hidroxilo de 45,7 y un número cabboxilo de 1.

25 Se reaccionaron 110 gramos de este poliéster a 120-132°C. con 18,5 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno. Luego con los reactòvos a 125°C, se añadieron 1,75 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó hasta la obtención de una goma elastomérica.

30 Con una parte de esta goma, y en una amasadora enfriada, se mezcló un 5% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno. Luego se moldeó el material en un disco de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante 15 minutos a 160°C. El elastómero curado presentaba las siguientes características físicas:



	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	48,50
	Alargamiento a la rotura, porciento....	350
	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> ...	43,93
	Temperatura de cuarteo, °C .....	-64
5	Dureza .....	55

EJEMPLO 17

Se preparó un copoliéster calentando 65 gramos de zeta-  
 enantolactona y 65 gramos de una mezcla de metilo-epsilon-capro-  
 lactonas con 3,77 gramos de etilenglicol en presencia de óxido de  
 dibutilestaño a 170°C. bajo una ligera corriente de nitrógeno du-  
 rante diez y nueve horas. El copoliéster resultante era un liqui-  
 do viscoso amarillo con un número hidroxilo de 46,8 y un número car-  
 boxilo de 1,3.

Se reaccionaron 96 gramos de este copoliéster con 16,8 gramos  
 de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno a 120-135°C. A  
 continuación, con los reactivos a 120°C, se añadieron 1,6 gramos  
 de etanolamina y la mezcla se agitó hasta la obtención de una goma  
 elatomérica. Esta goma no presentaba tendencia a endurecerse con  
 el tiempo.

Con una parte de esta goma, en una amasadora, se mezcló un  
 7% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno. Luego  
 se moldeó el material en un disco de 1,7 mm. de espesor por calen-  
 tamiento bajo presión durante quince minutos a 160°C. El elastóme-  
 ro curado presentaba las siguientes propiedades físicas:

25	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	123,02
	Alargamiento a la rotura, porciento.....	580
	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> .....	63,27
	Temperatura de cuarteo, °C .....	270
	Dureza .....	69

30 EJEMPLO 18

Se preparó un poliéster por calentamiento de 182,2 gramos de  
 gama-metil-epsilon-caprolactona con 5,44 gramos de etilenglicol  
 en presencia de 0,12 gramos de ácido fosfórico (85%) a 120°C. bajo



nitrógeno durante 10'5 horas. El poliéster resultante tenía un número hidroxilo de 46 y un número carboxilo de 1,4., 100 gramos de este poliéster se reaccionaron con 17,45 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno a 117-135°C durante veinte minutos. Se añadieron 1,61 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó durante otros veinte minutos a la misma temperatura: Se obtuvo una goma elastomérica . Un 10% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno, un 0,9% en peso de etanolamina y un 0,7% en peso del catalizador N,N'-dimetilbenzolamina se mezclaron con una parte de esta goma en una amasadora. Luego se moldeó el material obtenido en forma de un disco de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante 15 minutos a 160°C. El elastómero curado presentaba las siguientes propiedades físicas:

	Tenacidad, Kg/cm2 .....	203,87
15	Alargamiento a la rotura, porciento .....	635
	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm2 .....	70,3
	Temperatura de cuarteo, °C .....	-60
	Dureza .....	57

EJEMPLO 19

20 Se preparó un copoliéster calentado 114 gramos de epsilon-caprolactona y 156 gramos de una mezcla de trimetil-caprolactonas con 8,36 gramos de etilenglicol en presencia de 0,21 gramos de ácido sulfúrico (98%) a 120°C. durante 2,75 horas bajo nitrógeno. Después de someter el producto de reacción a un vacío de 2 mm. y a un calentamiento a 186°C., se recuperaron veinte y cuatro gramos de trimetil-epsilon-caprolactonas. El copoliéster restante tenía un número hidroxilo de 50,2 y un número carboxilo de 1,9. Noventa gramos de este copoliéster se reaccionaron con 0,38 gramos de 2-metilo 5-etilopiperidina para neutralizar el catalizador ácido y con 17,25 gramos de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno a 130°C. Durante treinta y cinco minutos. Se añadieron 1,59 gramos de etanolamina y la mezcla se agitó durante 15 minutos, obteniéndose una goma elastomérica.



A una parte de esta goma y en una amasadora, se añadieron un 5% en peso de diisocianato de 3,3'-dimetilo-4,4'-bifenileno y un 5% en peso de etanolamina. El material obtenido se moldeó en un disco de 1,7 mm. de espesor por calentamiento bajo presión durante 15 minutos a 160°C. El elastómero curado presentaba las siguientes propiedades físicas:

	Tenacidad, Kg/cm <sup>2</sup> .....	189,80
	Alargamiento a la rotura, porciento .....	700
	Carga a 300% de alargamiento, Kg/cm <sup>2</sup> .....	52,02
10	Temperatura de cuarteo, °C .....	-60
	Dureza .....	61

En los ejemplos anteriores, la temperatura de cuarteo se midió por el método ASTM "Standard" que implica el uso de un baño de hielo seco y metanol. Se encontró que muchas veces este método no proporcionaba temperaturas suficientemente bajas para proveer una cuidadosa determinación de temperaturas de cuarteo bajas. No obstante, se cree muy probable, que las composiciones que se cree que tienen una temperatura de cuarteo inferior al valor que ha podido medirse, tienen en realidad temperaturas de cuarteo del orden de -90° a -85°C. Los valores de dureza que se dan en los ejemplos son valores Shore "A" empleados ordinariamente en este campo.

Proyecto de nuevas reivindicaciones:

N O T A

25

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento de preparación de resinas derivadas de poliesteres modificados por diisocianatos, caracterizado por comprender las siguientes fases:

30

a) hacer reaccionar una o mas lactonas de al menos siete átomos de carbono, de los cuales por lo menos seis están en el anillo, con una cantidad de un iniciador bifuncional orgánico con



dos lugares reactivos seleccionados del grupo constituido por hidroxilo alcohólico y grupos amino primario y amino secundario, suficiente para formar un poliéster o copoliéster lineal que comprenda grupos hidroxilo terminales, y que presente un número hidroxilo  
5 comprendido entre 16 y 374 y preferiblemente entre 40 y 60, y un número ácido no superior a 10.

b) hacer reaccionar dicho poliéster o copoliéster lineal con un diisocianato orgánico en un exceso molar de un 30 a un 60%, para formar un diisocianato poliéster-poliuretano substancialmente  
10 lineal, y

c) hacer reaccionar dicho diisocianato poliéster-poliuretano con una cantidad de un compuesto polifuncional en exceso sobre la necesaria para reaccionar con todos los grupos isocianato de dicho diisocianato poliéster-poliuretano lineal, seleccionándose dicho  
15 compuesto polifuncional del grupo constituido por agua y compuestos orgánicos con al menos dos lugares reactivos seleccionados del grupo constituido por hidroxilo alcohólico, amino primario, amino secundario y grupos carboxilo, para formar un producto gomoso moltura  
ble.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el producto gomoso obtenido se cura por reacción con un 3 a 7% de un poliisocianato orgánico, sobre el peso de dicho producto gomoso.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que en la fase a) se emplea una mezcla de lactonas, las cuales tienen al menos seis átomos de carbono en el anillo, y al menos una de las lactonas componentes de la mezcla tiene siete átomos de carbono.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que en la fase a) se emplea una epsilon-caprolactona-  
30 alkilo-sustituída, bajo condiciones substancialmente anhidras.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracte-



rizado en que en la fase a) se emplea una mezcla de epsilon-caprolactonas, en la que al menos una de dichas lactonas tiene un sustituyente alkilo, bajo condiciones substancialmente anhidras.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la temperatura de reacción de la lactona con el iniciador bifuncional orgánico en la fase a), está comprendida entre 50 y 300°C.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado en que la temperatura de reacción de la lactona con el iniciador bifuncional orgánico en la fase a), está comprendida entre 120 y 200°C.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que la temperatura de reacción del poliéster o copoliéster lineal con el diisocianato orgánico en la fase b), es no superior a unos 300°C.

9.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado en que la temperatura de reacción del poliéster o copoliéster lineal con el diisocianato orgánico en la fase b), está comprendida entre 100 y 150°C.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que la cantidad del compuesto polifuncional que reacciona con el diisocianato poliéster-poliuretano lineal, en la fase c), es de 1 a 20% en exceso sobre la cantidad necesaria para reaccionar con todos los grupos isocianato de dicho diisocianato poliéster-poliuretano lineal.

25 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que la temperatura de reacción del producto gomoso con el poliisocianato orgánico es de al menos 100°C.

30 12.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado en que la temperatura de reacción del producto gomoso con el poliisocianato orgánico está comprendida entre 140 y 160°C.

13.- Procedimiento de preparación de resinas derivadas de poliésteres modificados por diisocianatos.



Esta memoria consta de cuarenta y dos hojas, escritas por una sólo cara.

BARCELONA, 1 JUL. 1969  
P. A.