

439772

## memoria descriptiva

Int. Cl.<sup>2</sup> B29F

CLASE DE  
REGISTRO

Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y  
NACIONA-  
LIDAD DEL  
SOLICITANTE

THE UPJOHN COMPANY.  
- sociedad de EE.UU. -

RESIDENCIA  
Y DOMICILIO

KALAMAZOO (Michigan) EE.UU.  
301 Henrietta Street.

OBJETO

"Procedimiento para la preparación de un poliuretano termoplástico".

INVENTOR

Tilak Morarjee SHAH, de nacionalidad india.

PRIORIDAD

Solicitud patente U.S.A. Serial Nº 492.464 del 29 de julio de 1974.

1 El presente invento se refiere a elastómeros de poliuretano y procedimientos para su preparación y concierne más particularmente a elastómeros de poliuretano derivados de polietileno glicol, metilenobis (fenil isocianato) y ciertos extendedores de diol y a métodos para su preparación.

5 La preparación de elastómeros de poliuretano a partir de 4,4'-metilenobis (fenil isocianato), y una amplia variedad de polioles, incluyendo poliéteres, es bien conocida en la técnica. Aquellos, que se usan comúnmente de modo comercial, se basan en poliéster polioles, tales como adipato de polietileno, policaprodactona y semejantes o en poliéter glicoles, tales como politetrametileno y glicol y polipropileno glicol. Se han hecho numerosos intentos para preparar elastómeros útiles teniendo propiedades comparables (incluyendo termoplasticidad) con aquellos disponibles comercialmente de modo corriente, de polietileno glicoles. El coste relativamente bajo de estos últimos comparado con los otros polioles corrientemente en uso, hace altamente deseable buscar su uso si es posible. Sin embargo, los intentos hechos hasta ahora para reemplazar los polioles empleados corrientemente por polietileno glicoles, han dado por resultado inaceptable deterioración en propiedades físicas y falta de termoplasticidad.

10  
15  
20  
25  
30 Ahora hemos encontrado que, controlando la proporción de polietileno glicol a extendedor dentro de límites muy cuidadosamente definidos, y empleando ciertos extendedores en combinación con los polietileno glicoles, es posible obtener

1 elastómeros de poliuretano que no solo son termoplásticos, y  
2 poséen todas las propiedades deseables de resistencia estruc-  
3 tural, de aquellos elastómeros corrientemente disponibles, si  
4 no que poséen ventajas adicionales respecto a la retención de  
5 útiles propiedades físicas a temperaturas relativamente infe-  
6 riores que los elástomeros comparables, hechos usando polipro-  
7 pileno glicoles o poliésteres. Estas ventajas son, en adición  
8 a las ventajas económicas, que resultan de la habilidad para  
9 el uso de un poliol sustancialmente más barato.  
10

11 Este invento comprende un procedimiento para la pre-  
12 paración de un plastómero de poliuretano termoplástico, te-  
13 niendo una dureza dentro del alcance de Shore a 70 hasta Sho-  
14 re D 80, cuyo elastómero es el producto de reacción de:  
15

(i) 4,4'-metilenobix (fenil isocianato);

(ii) un polietileno glicol teniendo un peso molecu-  
lar dentro del alcance de alrededor de 600 hasta alrededor de  
20 3.000 y

(iii) un extendedor seleccionado de la clase consis-  
tente en dioles alifáticos de cadena recta de 3 a 6 átomos de  
25 carbono inclusive, compuestos aromáticos dihidroxialquilizado  
teniendo la fórmula



(I)

1 en que A representa un miembro seleccionado de la clase con--  
sistente en HOCH<sub>2</sub>---, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O--- y HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> y sus mezclas  
caracterizado porque se emplean los reactivos arriba indica--  
5 dos en proporciones que satisfagan las dos siguientes ecuacio  
nes.

(a) peso de polietileno glicol

$$\frac{\text{peso de extendedor} + \text{peso de diisocianato}}{\text{peso de extendedor} + \text{peso de diisocianato}} =$$

$$= 1 \pm 0,1$$

10

y

(b) equivalentes de diisocianato

$$\frac{\text{equivalentes de diisocianato}}{\text{equivalentes de (extendedor + polietileno gli-}} \\ \text{col}} = 0,99 \text{ a } 1,05$$

15

Los elástomeros del invento son útiles para todos  
los propósitos, tales como juntas, empaquetaduras, tiras de  
desgaste, amortiguadores de automóviles, tuberías, revesti-  
miento de alambres y cables y semejantes, para los que se -  
usan convencionalmente los elastómeros de poliuretano. En adi-  
20 ción, son particularmente útiles en todas aquellas aplicacio  
nes, en que sea una condición la habilidad a resistir a la -  
exposición de bajas temperaturas sin perder resistencia es--  
tructural.

25

El término de "dioles alifáticos de cadena recta,  
de 3 a 6 átomos de carbono, inclusive" significa dioles de -  
la fórmula HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, en que n es de 3 a 6 y no existe nin-  
guna ramificación en la cadena alifática que separa los gru-  
pos OH. El término incluye 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol,

30

1 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol.

5 Son ilustrativos de los compuestos aromáticos dihidroxialquilizados de la fórmula (I) los bis(2-hidroxietil)éteres de hidroquinona y resorcionol; p-xileno- $\alpha, \alpha'$ -diol; el bis(2-hidroxietil)éter de p-xileno- $\alpha, \alpha'$ -diol; m-xileno- $\alpha, \alpha'$ -diol y el bis(2-hidroxietil)éter de m-xileno- $\alpha, \alpha'$ -diol. Los grupos A-- están preferentemente en la posición para o meta en los compuestos de la fórmula (I).

10 Los elastómeros termoplásticos de poliuretano, según el invento, pueden ser preparados por procedimientos convencionales en la técnica para la síntesis de elastómeros de poliuretano. Tales procedimientos incluyen el procedimiento -  
15 de una etapa en que todos los reactivos son reunidos simultáneamente.; y el procedimiento de prepolímero, en que se hace reaccionar el isocianato con el poliol en una primera etapa y el isocianato-prepolímero terminado, así producido, se hace -  
20 reaccionar subsiguientemente con el extendedor. El procedimiento de una etapa es el preferido para preparar los poliuretanos elastómeros del invento. En una ejecución más preferida los poliuretanos elastómeros, según el invento, se preparan -  
25 por un procedimiento continuo de una etapa tal como el expuesto en la patente de EE.UU. 3.642.924.

30 Cualesquiera que sea el método de preparación empleado, se encuentra sorprendentemente que los elastómeros de poliuretano, según el invento, son termoplásticos y también -  
30 poseen excelentes propiedades físicas según se miden por módu

1 los, resistencia tensil, alargamiento, fraguado tensil, re--  
sistencia al desgarre, fraguado de compresión. También se ha  
5 encontrado que estas propiedades se retienen sustancialmente  
después de exposición a temperaturas por debajo de alrededor  
de 0°C. Además, e igualmente de modo sorprendente, se ha en  
contrado que elastómeros de poliuretano íntimamente relaciona  
dos, preparados de manera idéntica, y a partir de los mismos  
reactivos arriba expuestos, pero usando proporciones de reac  
10 tivos, que no cumplen con los requisitos de una o ambas ecua  
ciones (a) y (b) arriba indicadas, muestran propiedades mar  
cadamente inferiores en uno o varias aspectos.

Se ha encontrado que esta notable diferencia de -  
15 propiedades entre los elastómeros de poliuretano del invento,  
por una parte, y, por otra parte, los elástomeros de poliure  
tano íntimamente relacionados, que difieren solamente en que  
las proporciones de reactivos usadas en los mismos, no cum--  
plen con los requisitos de las ecuaciones (a) y (b) arriba -  
20 mencionadas, es atribuible a una relación altamente crítica  
entre la proporción de los segmentos "duros" a "blandos" en  
la cadena de polímero. Las secciones "duras" ó "rígidas" son  
aquellas que corresponden a los residuos del diisocianato y -  
25 del extensor, siendo las moléculas de ambos relativamente in  
flexibles. Las secciones "blandas" ó "flexibles" de la molécu  
la, son aquellas correspondientes a los residuos del polieti  
leno glicol y son capaces de flexionarse de un modo relativa  
30 mente libre.

1           Con el fin de conseguir las propiedades deseables de  
los elastómeros según el invento, incluyendo termoplasticidad,  
hemos encontrado que es esencial conseguir un equilibrio sus-  
tancialmente igual, en una base de peso, entre el total de seg-  
5           mentos "blandos" presentes en la molécula y el total de segmen-  
tos "duros" presentes en la misma. Además, se ha hallado que -  
esto es cierto sin hacer caso de como están dispuestos los dis-  
tintos segmentos en la molécula. Por lo tanto, bien sea que -  
10           los varios segmentos estén distribuidos al azar a través de la  
molécula, como es generalmente el caso cuando los polímeros es-  
tán hechos por el procedimiento de una etapa, o bien cuando -  
los segmentos están dispuestos en bloques, como es generalmen-  
15           te el caso cuando los polímeros están hechos por la técnica de  
los prepolímeros, se ha hallado que se consigue el resultado -  
deseado a condición de que el peso total de los segmentos du-  
ros, sea sustancialmente igual al peso total de los segmentos  
20           blandos en la molécula.

          Es este requisito de igualdad de peso entre segmen-  
tos duros y blandos de los polímeros del invento, el que se ex-  
presa matemáticamente por la ecuación (a) expuesta arriba. Un  
segundo requisito, que tiene que cumplirse al preparar los po-  
25           límeros según el invento, es que la proporción de equivalentes  
de isocianato a equivalentes totales de grupos contenidos hi-  
drógeno activo en el polioliol y extensor, deberían estar en el -  
alcance de alrededor de 0,99 a 1,05. Este requisito se expresa  
30

1 por la ecuación (b) arriba citada.

5 Se ha encontrado que polímeros, que cumplen con los requisitos de las ecuaciones (a) y (b) arriba mencionadas y - están preparados usando los reactivos arriba expuestos, poseen  
10 excelentes propiedades físicas, según se ha enumerado previamente. Los correspondientes polímeros, que difieren de aquellos del invento por tener una proporción (a) mayor que 1,1 - poseen propiedades marcadamente inferiores en particular respecto a la elasticidad. Estos polímeros carecen de elasticidad  
15 y se caracterizan por ser polímeros "muertos, y son altamente contraíbles y se recuperan muy lentamente. Similarmente, estos polímeros, que corresponden en todos los aspectos a los polímeros del invento pero que difieren sólo por tener una proporción (a) de menos de 0,9, poseen propiedades marcadamente inferiores a aquellas del invento y se caracterizan por un tac  
to rígido o de tabla y por una conducta de la misma clase.

20 Como resultará aparente para alguien experto en la materia, la dureza de los elastómeros según el invento, varia  
rá de acuerdo con el peso molecular del polietileno glicol - y de la naturaleza del extensor. En general, la dureza de los polímeros del invento alcanza desde un punto bajo de una dure  
25 za de Shore A de 80 a un máximo de dureza de Shore D de 80, - siendo las durezas inferiores la característica de polietileno glicoles teniendo pesos moleculares en el extremo inferior del alcance arriba expuesto usados en combinación con extenso

30

1 res de dioles alifáticos. Las durezas más altas son caracte--  
rísticas de los polietileno glicoles en el extremo más alto -  
del alcance de peso molecular arriba expuesto usado en combina  
5 ción con los extensores aromáticos.

5 Como se ha expuesto arriba, los elastómeros de po--  
luretano del invento se han hecho preferentemente por el pro-  
cedimiento de una etapa y más preferentemente por el procedi-  
miento de una etapa continua. En tales procedimientos, los -  
10 reactivos se reúnen en cualquier orden. Ventajosamente, los  
polioles, es decir, el polietileno glicol y el extensor, se -  
mezclan previamente y se alimentan a la mezcla de reacción co  
mo un solo componente, siendo el otro componente principal el  
15 diisocianato. La mezcla de reactivos puede realizarse por cua  
lesquiera de los procedimientos y aparatos convencionales en  
la técnica. Preferentemente los componentes individuales se -  
han hecho sustancialmente libres de la presencia de humedad ex  
traña usando procedimientos convencionales, por ejemplo, por  
20 destilación azeotrópica usando benceno, tolueno y semejantes  
o calentando a presión reducida a una temperatura por encima  
del punto de ebullición del agua a la presión empleada.

25 El mezclado de los reactivos puede realizarse a tem  
peratura ambiente (del orden de 25°C) y la mezcla resultante  
entonces es calentada a una temperatura del orden desde alre-  
dedor de 40°C hasta alrededor de 130°C, preferentemente a una  
temperatura desde alrededor de 90°C hasta alrededor de 120°C.  
30 Alternativamente y con preferencia, uno o varios de los reacti

1 vos se calientan previamente a una temperatura dentro de los  
alcances arriba mencionados antes de ejecutar la mezcla de -  
reunión. Ventajosamente, en un procedimiento de lote, los com-  
ponentes de reacción calentados se someten a desgasificación,  
5 con el fin de eliminar burbujas de aire u otros gases arras-  
trados, antes de que tenga lugar la reacción. Esta desgasifi-  
cación se realiza convenientemente reduciendo la presión, ba-  
jo la que se mantienen los componentes hasta que no ocurra -  
ninguna ulterior evolución de burbujas. Los componentes de -  
10 reacción desgasificados, entonces son mezclados y transferidos  
a moldes o equipos de extrusión adecuados o semejantes y se  
curan a una temperatura del orden desde alrededor de 20°C -  
15 hasta alrededor de 115°C. El tiempo requerido para curar va-  
ría con la temperatura de cura y también con la naturaleza  
de la composición particular. El tiempo requerido en cualquier  
caso dado, puede determinarse por un proceso de prueba y error.

20 Es frecuentemente deseable, pero no esencial, in-  
cluir un catalizador en la mezcla de reacción empleada para  
preparar las composiciones del invento. Puede emplearse cua-  
lesquiera de los catalizadores empleados convencionalmente en  
la técnica para catalizar la reacción de un isocianato con un  
25 compuesto conteniendo hidrógeno reactivo, a este propósito;  
véase, por ejemplo, Saunders et al., Polyurethanes Chemistry  
and Technology, Part I, Interscience, New York, 1963, páginas  
228-232; véase también Britain et al., J. Applied Polymer -

30

1 Science, 4, 207-211, 1960. Tales catalizadores incluyen sales  
de ácido orgánico e inorgánico y derivados organometálicos de  
bismuto, plomo, estaño, hierro, antimonio, uranio, cadmio, co  
5 balto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molib-  
deno, vanadio, cobre, manganeso y circonio, así como fosfinas  
y aminas terciarias orgánicas. Son catalizadores representati-  
vos de organo-estaño, octoato estanoso, oleato estanoso, dioc-  
toato de dibutil estaño, dilaurato de dibutilestaño y semejan  
10 tes. Son catalizadores representativos de amina orgánica ter-  
ciaria, trietilamina, trietilenodiamina, N,N,N',N'-tetrametiletile-  
nodiamina, N,N,N',N'-tetraetiletilenodiamina, N-metilmorfoli-  
na, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilguanidina, N,N,N',N'  
15 tetrametil-1,3,-butanodiamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-di-  
tiletanolamina y semejantes. La cantidad de catalizador em-  
pleado está generalmente dentro del alcance del alrededor de  
0,02 hasta alrededor de 2,0% de peso, basado en el peso total  
20 de los reactivos.

Cuando las composiciones del invento se preparan -  
por el método de prepolímero menos preferido, se hacen reac-  
cionar el diisocianato y el polietileno glicol, si se desea,  
en presencia de un catalizador, según se define arriba, en una  
25 fase preliminar para formar un prepolímero de isocianato-ter-  
minado. Las proporciones de diisocianato y polietileno glicol  
empleadas en la preparación de este prepolímero, son consis-  
tentes con los alcances arriba definidos. El diisocianato y el

1 polietileno glicol, se hacen preferentemente sustancialmente  
libres de la presencia de humedad extraña usando los métodos  
arriba descritos, antes de realizar la formación del prepoli-  
5 mero. La formación del prepolímero se realiza ventajosamente  
a una temperatura dentro del alcance desde alrededor de 70°C  
hasta alrededor de 130°C, bajo una atmósfera inerte, tal como  
gas de nitrógeno de acuerdo con procedimientos convencionales.  
El prepolímero así formado, entonces puede hacerse reaccionar  
10 en cualquier tiempo deseado, con el diol extendedor para for-  
mar los elastómeros del invento, Esta reacción es realizada -  
ventajosamente dentro del alcance de temperaturas de reacción  
arriba especificadas para el procedimiento de una etapa. En -  
15 general el prepolímero y el extensor se mezclan y calientan  
dentro del requerido alcance de temperatura, mientras la mez-  
cla es desgasificada según se ha descrito anteriormente. La -  
mezcla desgasificada entonces es transferida a un adecuado -  
20 molde, aparato de extrusión o semejante y se cura como se des-  
cribe para el procedimiento de una etapa.

Si se desea, los elastómeros del invento pueden tener  
incorporados en los mismos en cualquier fase apropiada de  
preparación, aditivos tales como pigmentos, rellenos, lubri-  
25 cantes, estabilizadores, antioxidantes, agentes colorantes, -  
retardantes de fuego y semejantes, que se usan comunmente en  
conjunción con elastómeros de poliuretano.

Los siguientes ejemplos describen la manera y el pro-  
30 cedimiento de poner en práctica y utilizar el invento y expo-

1 nen el mejor modo considerado por los inventores para reali-  
zar el invento, pero no deben estimarse como limitadores.

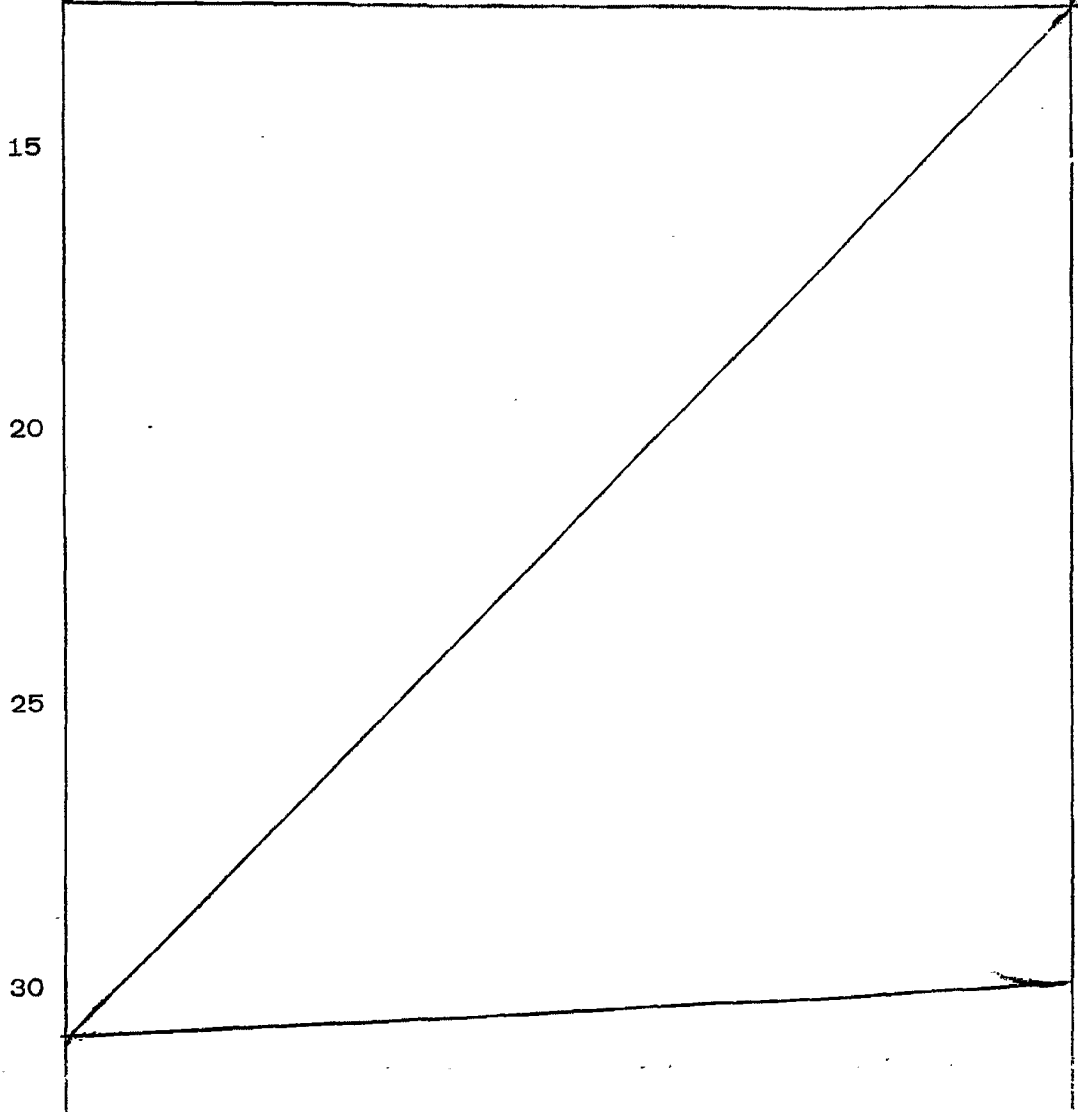
EJEMPLO 1

5 Una serie de elastómeros se preparó de 4,4'-metileno-  
bis (fenil isocianato) y proporciones variables de un po-  
lietileno glicol, teniendo un peso molecular, de 1.540 (Car-  
bowax 1540) y el bis(2-hidrodietil éter) de hidroquinona usan-  
do el siguiente procedimiento normalizado:

10 El polietileno glicol fue desgaseado calentando a  
presión reducida a 110°C durante 30 minutos. Al material re-  
sultante se añadió con agitación el hidroquinona bis(2-hidro-  
xietil éter) y la mezcla resultante de nuevo fue desgaseada  
15 a 110°C a presión reducida durante 30 minutos. Al producto -  
resultante, todavía a 110°C, se añadió 0,024 por ciento (de  
peso del total de reactivos) de octoato estanoico seguido de  
4,4'-metilenobis (fenil isocianato). La mezcla así obtenida,  
20 fue sometida a agitación mecánica de alta velocidad durante  
15 segundos y después se vertió en una bandeja de aluminio -  
de poca profundidad. El elastómero vertido y la bandeja se -  
dejaron reposar a temperatura ambiente (cerca de 20°C) duran-  
te 24 horas. Después el elastómero fue cortado en piezas, -  
25 granulado y secado durante 3 horas a 110°C. El material seca-  
do entonces fue moldeado por inyección para formar una hoja  
(4,5 x 4,5 x 1/16") para fines de prueba. La hoja resultante  
fue curada posteriormente durante 16 horas a 115°C seguido de

1 7 días a temperatura ambiente (cerca de 20°C). El elastómero curado entonces fue sometido a ensayos físicos.

5 En la tabla I de más abajo, se registran las proporciones (en moles) de ingredientes empleados en la preparación de cuatro elastómeros de acuerdo con el arriba citado procedimiento junto con las propiedades físicas de las hojas post-curadas prensadas, derivadas de los elastómeros que se han descrito arriba. Las proporciones (a) y (b), citadas en la Tabla 10 I, representan el resultado de resolver las Ecuaciones (a) y (b) arriba mencionadas, para cada polímero.



1

- T A B L A - I -

Elastómero	A	B	C	D
4,4'-metilenobis (fe nil isocianato)	1,03	1,03	1,03	1,03
5 Polietileno glicol - (peso molecular 1540)	0,33	0,286	0,25	0,22
bis(2-hidroxietyl - éter)hidroquinona	0,66	0,714	0,715	0,78
Proporción (a)	1,30	1,10	0,946	0,820
10 Proporción (b)	1,03	1,03	1,03	1,03
Dureza: Shore A	85	89	91	94
Shore D	35	41	43	45
Módulo psi:				
50%	750	910	1.210	1.450
100%	1.000	1.170	1.750	1.890
15 200%	1.370	1.520	2.520	2.330
300%	1.730	1.920	--	2.790
Resistencial ten- síl psi:	3.270	3.580	3.060	4.290
Alargamiento en - ruptura:	630	590	520	500
20 Fraguado tensil a rotura %	86	90	80	75
Resistencia al - rasgado:				
troquel C: psi	--	840	800	1.090
25 Fraguado de com- presión: %	--	27	22	27
Módulo de Clash-- Berg, T <sub>f</sub> . QC	-42	-40	-34	-30
Densidad: g/cc.	1,22	1,23	1,24	1,24

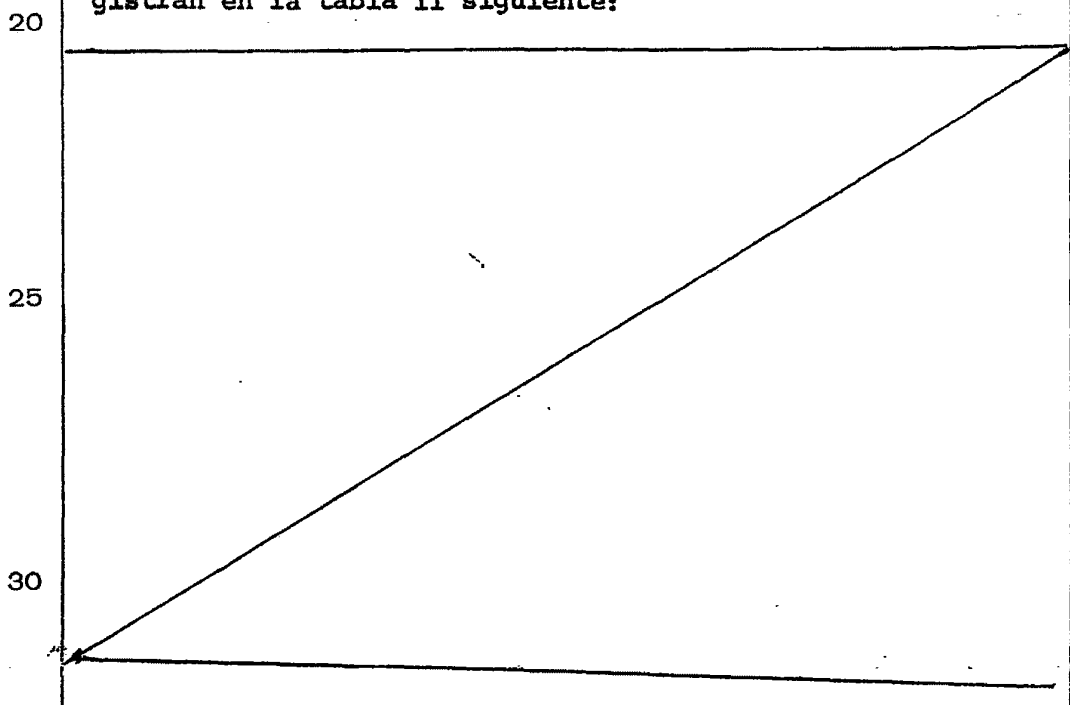
30

Se observó que el elastómero A, que está fuera del alcance

1 del invento, era un elastómero "muerto" mostrando recupera--  
ción muy lenta cuando se flexionaba a mano. El elastómero D,  
que también está fuera del alcance del invento, mostró marca  
5 da solidez y rigidez cuando se manipulaba a mano. En contras  
te, los elastómeros B y C, que están dentro del alcance del  
presente invento, fueron de excelente aspecto, mostraron re-  
cuperación a modo de salto cuando se flexionaron y no dieron  
ninguna evidencia de solidez o rigidez.

10 EJEMPLO 2

Usando exactamente el mismo procedimiento descrito  
en el Ejemplo 1, pero remplazando el polietileno-glicol allí  
usado, por un polietileno glicol de peso de molecular 1.000,  
15 (Carbowax 1.000) se preparó una segunda serie de elastómeros  
con proporciones variadas de polietileno glicol a extensor.  
Las proporciones de ingredientes, las relaciones (a) y (b) y  
las propiedades físicas de esta serie de elastómeros, se re-  
gistran en la tabla II siguiente:



1

- T A B L A - II -

Elastómero	E	F	G
4,4'-metilenobix(fenil Iso			
5 cianato)	1,03	1,03	1,03
Poli(etileno)glicol (peso mo			
lecular 1.000)	0,4	0,5	0,286
Bis(2-hidroxietil éter hi-			
droquinona	0,6	0,5	0,714
Proporción (a)	1,06	1,40	0,715
10 Proporción (b)	1,03	1,03	1,03
Dureza: Shore A	87	--	92
Shore D	46	--	49
Módulo psi:			
50%	900	--	2.020
100%	1.280	--	2.420
15 150%	1.620	--	2.750
200%	1.910	--	2.990
Resistencia tensil: psi	3.090	--	2.970
Alargamiento a rotura: %	660	--	570
Fraguado tensil a rotura:%	100	--	100
20 Resistencia a rasgado:			
troquel C psi:	850	--	1.250
Fraguado de compresión:%	29,4	--	35,4
Módulo de Clash-Berg,			
T <sub>f</sub> , °C	-34	--	-23
25 Densidad: g./cc.	1,23	--	1,25

El elastómero E, que está dentro del alcance del -  
presente invento, mostró elevada elasticidad y salto de recu-  
pación al flexionar y estuvo libre de toda evidencia de so-

30

1 lidez o rigidez. En contraste, el elastómero G, que está fue-  
ra del alcance del presente invento (proporción (a) es menor  
que 0,9), presentó marcada solidez y rigidez. El elastómero -  
5 F, que también esta' fuera del alcance del presente invento -  
(proporción (a) es mayor que 1,1), se contrajo malamente al -  
moldear y, por lo tanto, no se probó en sus propiedades fisi-  
cas.

EJEMPLO 3

10 Usando el procedimiento descrito en el ejemplo 1, -  
pero sustituyendo el polietileno glicol, allí usado, por un -  
polietileno glicol de un peso molecular de 600 (Carbowax 600)  
y usando 1,03 moles de 4,4'-metilenobis(fenil isocianato), -  
15 0,555 moles de polietileno glicol y 0,445 moles de bis(20hi--  
droxiwtíl éter) de hidroquinona, se obtuvo un elastómero H te  
niendo las siguientes propiedades (hoja prensada curada poste  
riormente según se describe en Ejemplo 1).

20	Proporción (a)	0,961
	Proporción (b)	1,03
	Dureza: Shore A	88
	Shore D	39
	Módulo psi:	
	50%	1.050
	100%	1.500
25	200%	--
	300%	2.480
	Resistencia tensil: psi	3.240
	Alargamiento a rotura: %	480
	Fraguado tensil a rotura:%	30

30

1 Fraguado de compresión: % 341  
Módulo de Clash-Berg  $T_f$ , °C -14

5 Este elastómero, que está dentro del alcance del in  
vento, mostró elasticidad y estuvo libre de cualquier eviden-  
cia de pereza o rigidez.

10 Otros dos elastómeros (I y J) se prepararon usando  
exactamente el mismo procedimiento con el polietileno glicol  
de peso molecular 600 pero con diferencia de proporciones de  
glicol a extendedor. Las proporciones molares de reactivos y -  
valores de proporciones (a) y (b) para los dos elastómeros, -  
fueron como sigue:

Elastómero	I	J
15 4,4"-metilenobix(fenil isocianato)	1,03	1,03
Polietilenoglicol (peso molecular 600)	0,5	0,65
Bis(2-hidroxietil éter) hidroquino <u>na</u>	0,5	0,35
20 proporción (a)	0,84	1,19
Proporción (b)	1,03	1,03

25 Se encontró que ninguno de estos polímeros, que es  
tán ambos fuera del alcance del invento, pudo ser moldeado -  
satisfactoriamente para dar una hoja para fines de prueba.

EJEMPLO 4

30 Usando exactamente el procedimiento del Ejemplo 1,  
pero remplazando el bis(2-hidroxietil éter) de hidroquinona  
allí usado, como extendedor, por 1,4-butanodiol en las propor

1 ciones expresadas en la Tabla III, se obtuvieron dos elastó-  
 meros que, después de prensar y curar posteriormente de -  
 acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se encontró que  
 5 poseían las propiedades enumeradas.

- T A B L A - III -

Elastómero	K	L
4,4"-metilenobix(fenil isocianato)	1,03	1,03
10 polietileno glicol (peso molecular 1.540)	0,2	0,165
1,4-butanodil	0,8	0,834
Proporción (a)	0,930	0,766
Proporción (b)	1,03	1,03
15 Dureza: Shore A	88	94
Shore D	42	49
Módulo psi:		
50%	840	1.330
100%	1.110	1.620
200%	--	2.390
300%	2.420	3.740
20 Resistencia tensil psó	5.220	5.670
Alargamiento a rotura: %	490	390
Fraguado tensil a rotura: %	30	25
Fraguado de compresión: %	38,4	67,8
25 Módulo de Clash-Berg $T_f$ , QC	-33	-24

El elastómero L, que está fuera del alcance del in-  
 vento (la proporción (a) es menor que 0,9) fue rígido y a mo-  
 do de tabla mientras que el elastómero K mostró excelente -  
 elasticidad y tacto.

30

EJEMPLO 5

Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, -  
pero sustituyendo el polietileno glicol, allí usado, por un -  
polietileno glicol de peso molecular 2.000, se preparó una se-  
rie de tres elastómeros usando los reactivos y proporciones,  
que se exponen en la tabla IV siguiente:

- T A B L A - I V -

Elastómero	M	N	O
4,4'-metilenobis(fenil iso- cianato)	1,03	1,03	1,03
Polietileno glicol (peso - molecular 2.000)	0,25	0,20	0,166
Bis(2-hidroxistil éterphi- droquinona)	0,75	0,80	0.834
Proporción (a)	1,23	0,96	0,78
Proporción (b)	1.03	1,03	1,03
Dureza: Shore A	87	92	94
Shore D	40	48	55
Módulo psi:			
50%	950	1.200	1.600
100%	1.150	1.620	2.120
300%	1.790	2.280	2.700
Resistencia tensil: psi	3.200	3.250	3.800
Alargamiento a rotura:%	590	520	450
Fraguado tensil a rotura:%	80	80	65
Fraguado de compresión:%	30	27	25
Módulo de Clash-Berg T <sub>f</sub> , °C	-41	-35	-23

1 El elastómero N que está dentro del alcance del pre  
sente inventó, mostró buena elasticidad y estuvo libre de toda  
evidencia de pereza o rigidez. En contraste, el elastómero M  
5 (proporción (a) por encima de 1,1) fue un polímero muy "muer-  
to" y el elastómero O (proporción (a) por debajo de 0,9) se -  
caracterizó por rigidez y similitud con una tabla.

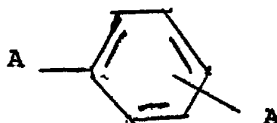
- N O T A -

10 La presente patente de invención comprende las si-  
guientes reivindicaciones:

15 1.- Procedimiento para la preparación de un poliure-  
tano termoplástico, teniendo una dureza en el alcance de Sho-  
re A 70 hasta Shore D 80 y con habilidad mejorada para rete-  
ner resistencia estructural abajas temperaturas, caracteriza-  
do porque se hace reaccionar, usando técnicas de una etapa o  
de prepolímero,

- (i) 4,4"-metilenobis(fenil isocianato);
- 20 (ii) Un polietileno glicol teniendo un peso molecu-  
lar dentro del alcance desde alrededor de 600 hasta 3.000; y
- (iii) Un extensor seleccionado de la clase que con-  
siste en (a) dioles alifáticos de cadena recta de 3 a 6 áto-  
25 mos de carbono, inclusive;

(2) Compuestos aromáticos dihidroxilados teniendo -  
la fórmula



30

1 en que A representa un miembro seleccionado de la clase consis-  
tante en HOCH<sub>2</sub>---, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O---, y HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>---, y (3) sus mez-  
clas; caracterizándose además dicho procedimiento porque las  
5 reactivos arriba mencionados se emplean en aquellas proporcio-  
nes, que satisfacen las dos ecuaciones siguientes:

(a)  $\frac{\text{peso de polietileno glicol}}{\text{peso de extendedor} + \text{peso de diisocianato}} = 1 \pm 0,1$

(b)  $\frac{\text{equivalencias de diisocianato}}{\text{equivalencias de (extendedor + polietileno glicol)}} = 0,99 \text{ a } 1,05$

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el extendedor es el bis(2-hidroxietil éter) de  
hidroquinona.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el extendedor es 1,4-butanodiol.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el polietileno glicol tiene un peso molecular en  
el alcance desde alrededor de 1.000 hasta alrededor de 2.500.

20 5.- Procedimiento para la preparación de un poliureta-  
no termoplástico".

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
y consta de veintidos hojas foliadas y escritas a máquina por  
una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Julio de 1975

CARLOS ROEB  
P.º R.º

Fdo. Carlos Pérez

25

30