

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 09 405.7	4.3.75	Alemania

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

(59) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES SINTETICOS DE POLIURETANO.

(71) SOLICITANTE (SI)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Jürgen Schwindt
Gerhard Grögler
Klaus Recker.

(73) TITULAR (ES)

- 4 FEB. 1977

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

CONCEDIDA

La presente invención se refiere a nuevos materiales de poliuretano, que se obtienen empleando diaminodifenilditioésteres, en caso dado sustituidos, como prolongadores de cadena.

5 El empleo de diaminas aromáticas como prolongadores de cadena en la obtención de los poliuretanos ya es conocido. Para garantizar unos tiempos de elaboración apropiados se hacen reaccionar los isocianatos aromáticos, reactivos, más empleados en la industria, convenientemente con
10 diaminas de reacción más lenta. Como diaminas de reacción más lenta se han acreditado, ante todo, aquellas diaminas aromáticas, cuya basicidad y, con ello, también la reactividad con respecto a los isocianatos fué reducida mediante la introducción de sustituyentes halógeno o carboxi. Como ejemplo sea mencionado el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano
15 (MOCA) el más empleado hasta ahora. La desventaja principal de este compuesto consiste, sin embargo, en su toxicidad. En la patente US 3,823,833 se ha propuesto el emplear como prolongador de cadena en la obtención de los sistemas de poliuretano el sulfuro 2,2'- ó 4,4'-diaminodifenílico. La
20 desventaja de estos compuestos consiste, sin embargo, en la propensidad de la agrupación S-S en el segmento de poliuretano con respecto a la disociación reductiva u oxidativa y en los breves tiempos de procesamiento y los largos tiempos de estancia en el molde en la reacción con poliisocianatos, lo que se opone a una elaboración económica.
25

En la publicación japonesa 9195/70 se describe una solución de poliuretano concentrada, que se puede emplear para la fabricación de fibras, películas o cuero artificial. Como agente prolongador de cadenas se emplea aquí una diamina de fórmula $\text{NH}_2\text{-R-(SR)}_n\text{-NH}_2$, donde R significa un grupo
30

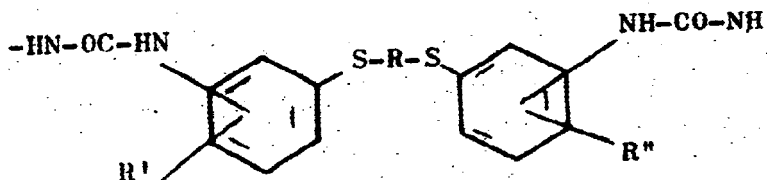
alifático, aromático, alicíclico o heterocíclico y $n = 1$ ó 2.

5 La desventaja principal de un sistema prolongado con tales diaminas es el necesario empleo simultáneo de un disolvente orgánico debido a la alta reactividad de los grupos amino con respecto a los isocianatos, lo que aumenta considerablemente los gastos, exige dispositivos de absorción adicionales y además tiene el peligro de incendio y de explosión.

10 La invención tiene por cometido evitar las desventajas arriba descritas de los prolongadores de cadenas de diamino conocidos, tales como toxicidad y fácil disociación reductiva u oxidativa de la agrupación S-S, y de los elastómeros de poliuretano de ellos obtenidos y, además, la obtención de elastómeros de poliuretano, que posean la ventaja de la elaboración libre de disolvente, mayores tiempos de procesamiento y menores tiempos de estancia en el molde.

El cometido se soluciona con las diaminas puestas a disposición según la presente invención.

20 Objeto de la presente invención son poliuretanos con unidades estructurales de fórmula general

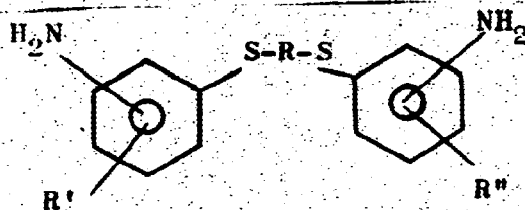


donde R' y R'' son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un resto

arilo con 6 a 15, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 4 - 12, preferentemente 6 - 9 átomos de carbono, halógeno, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, OR'' o un resto $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}''$, donde R'' significa un resto alquilo, en caso da-
do ramificado, con 1 a 6 átomos de carbono y R significa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 - 25, preferentemente 1 - 18 átomos de carbono, que, en caso dado, puede contener 1 a 12, preferentemente 1 a 6 átomos de nitrógeno y/o de oxígeno y/o de azufre en forma de grupos amino secundarios o terciarios, grupos úrea o amida de ácido, grupos éter, uretano o éster, grupos tioéter, tiouretano o tioéster ó 1 - 4, preferentemente 1 - 2 grupos carbonilo, un resto cicloalquilo con 4 - 12, preferentemente 6 - 9 átomos de carbono o un resto aralquilo con 8 - 15, preferentemente 8 - 10 átomos de carbono.

Según la presente invención, tienen preferencia los productos, en los cuales el grupo úrea se encuentra en posición orto o para, con especial preferencia en la posición orto con respecto al azufre.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano, preferentemente elastómeros de poliuretano, por reacción de compuestos polihidroxílicos del peso molecular 400 a 10.000 con diisocianatos y diaminas aromáticas como agentes prolongadores de cadena, que se caracteriza porque como diaminas se emplean aquéllas de fórmula general



donde R, R' y R" tienen el significado arriba indicado.

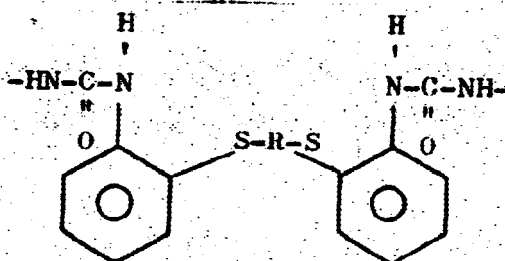
5 Sorprendentemente se ha descubierto que especialmente los o,o'-diaminodifenilditioéteres se pueden emplear también sin la adición de disolventes orgánicos en los sistemas de elastómeros de colada y en los procesos de espumación y permitiendo excelentes condiciones de elaboración (tiempos de procesamiento suficientemente largos con tiempos de permanencia en el molde extraordinariamente cortos), tanto en la obtención de elastómeros como también al espumar. La solidificación extraordinariamente rápida y, por lo tanto, desmoldeabilidad en forma continuada de las piezas coladas permite un ciclo de trabajo más rápido que al emplear las aminas conocidas, lo que es de importancia extraordinaria para la fabricación industrial de elastómeros de poliuretano. Preferentemente se fabrican, por lo tanto, elastómeros según la presente invención.

20 Otras ventajas de los prolongadores de cadena a emplear según la presente invención es su fácil accesibilidad y su estado líquido a temperatura ambiente o bien su punto de fusión bajo, lo que permite su empleo como agentes prolongadores de cadena en los sistemas de poliuretano con temperaturas más bajas a las hasta ahora usuales, con lo que se ahorran gastos en energía adicionales.

25 Según la presente invención tienen preferencia las diaminas, en las cuales ambos grupos amino se encuentran en la posición orto con respecto a la agrupación tioéter. También tienen preferencia las diaminas, en las cuales R' y R" significan H, -OCH₃, -OC₂H₅, Cl o -OCOR" (R" = C₁-C₆-alquilo).

30 Tienen especial preferencia según la presente in-

vención los poliuretanos con unidades estructurales repetidas



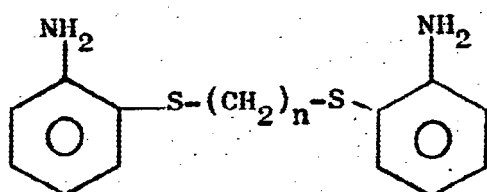
5 Mediante variación del resto R se puede gobernar en forma dirigida, por una parte, la reactividad del grupo amino, por otra parte, también es posible influenciar entre amplios límites las propiedades mecánicas del poliuretano que se forma.

10 Así, se reduce la reactividad de los grupos amino en la posición o en forma apreciable por los restos R, que contienen heteroátomos (por ejemplo, en forma de grupos éter, éster, carbonilo, amida de ácido, úrea, uretano, tioure-
15 tano o tioéster). La reacción de tales diaminas con isocianatos se inicia sólo a temperaturas relativamente altas (tiempos de procesamiento largos), pero disminuye, sin embargo, entonces muy rápidamente (tiempo de residencia en el molde breve). En muchos casos tienen, por lo tanto, preferencia los diaminodifenilditioéteres, que presentan como mínimo 1, preferentemente 1 ó 2, de los grupos arriba mencio-
20 nados en el resto R.

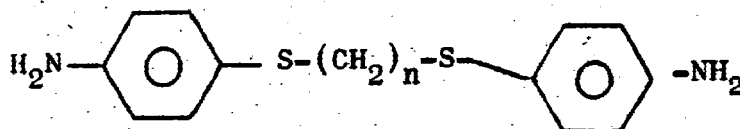
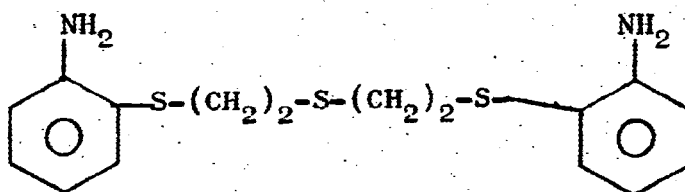
Los grupos uretano y úrea en R actúan, además, como "segmentos duros internos" en el prolongador de cadena e influyen por desarrollo de enlaces puente hidrógeno

inter- e intramoleculares las propiedades mecánicas del polímero terminado.

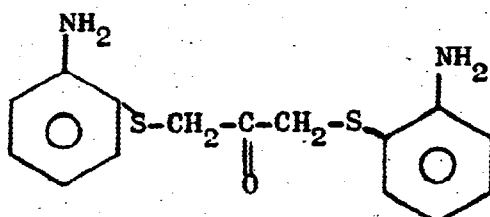
5 A continuación se mencionan como ejemplo algunos diaminodifenilditioéteres a emplear según la presente invención. Con excepción de los tres primeros compuestos se trata aquí de sustancias hasta ahora no conocidas:

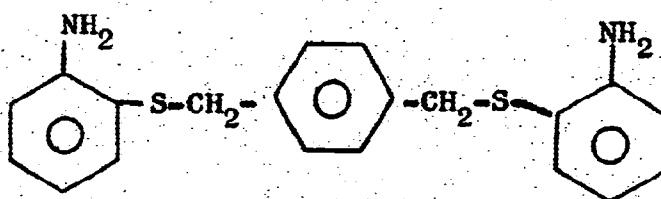


$n=1-6$

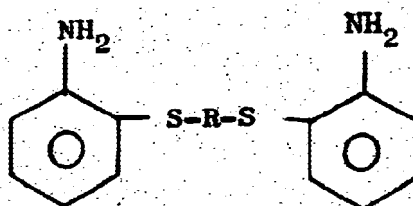


$n=1-3$



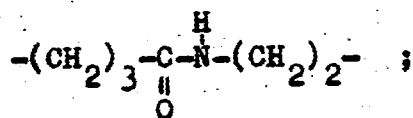


y ulteriores compuestos de fórmula general

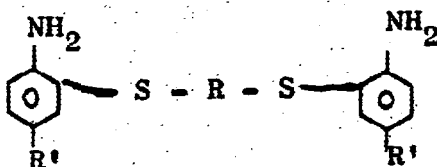


donde R significa uno de los grupos siguientes:

- 5 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_4-O-(CH_2)_4-$;
 $-(CH_2)_2-O-CH_2-O-(CH_2)_2$; $\begin{array}{c} -C-C- \\ || \quad || \\ O \quad O \end{array}$; $\begin{array}{c} -C-CH_2-CH_2-C- \\ || \quad \quad \quad || \\ O \quad \quad \quad O \end{array}$;
 $-(CH_2)_6-NH-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ || \\ O \end{array}-N-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2 \\ || \\ O \end{array}-N-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ || \\ O \end{array}-NH-(CH_2)_6-$;
 $-(CH_2)_6-NH-\begin{array}{c} C \\ || \\ O \end{array}-NH-(CH_2)_6-$;
10 $-(CH_2)_2-O-\begin{array}{c} C \\ || \\ O \end{array}-NH-(CH_2)_6-NH-\begin{array}{c} C \\ || \\ O \end{array}-O-(CH_2)_2-$;
 $-(CH_2)_6-NH-\begin{array}{c} C \\ || \\ O \end{array}-NH-(CH_2)_2-NH-\begin{array}{c} C \\ || \\ O \end{array}-NH-(CH_2)_6-$;
 $-CH_2-\begin{array}{c} C \\ || \\ O \end{array}-O-(CH_2)_2-$;



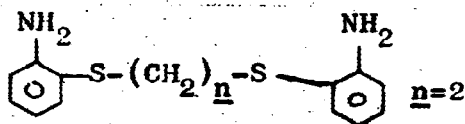
Los compuestos de fórmula general



5 donde R significa uno de los grupos anteriormente indicados y R' significa $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$ o $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OR}''$.

10 Según la presente invención naturalmente también son adecuados los compuestos que tienen una constitución análoga a la arriba mencionada y donde los dos grupos amino se encuentran, sin embargo, en la posición para con respecto a la agrupación tioéter.

15 La obtención de las diaminas a emplear según la presente invención se puede realizar según procedimientos en sí conocidos. Ejemplos de algunos compuestos conocidos por la literatura se han resumido en el resumen que figura a continuación.



20

E. Fromm, H. Benzinger u. F. Schäfer, Ann. Chem. 391 332 (1912);
Del compuesto dinitro por reducción

$n=1-6$

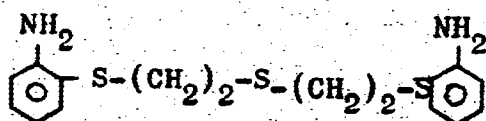
D.G. Forster u. E.E. Reid, Journal of American Chemical Society 40, 1936 (1924):

25

5

De los compuestos dinitro por reducción con polvo de hierro y ácido acético

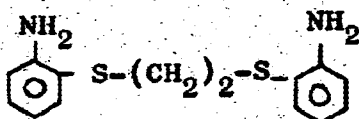
10



D.G. Forster u. E.E. Reid, JACS 46, 1936 (1924):

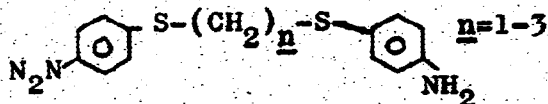
Del compuesto dinitro por reducción con polvo de hierro y ácido acético.

15



O. Hromatka, M. Vaulny, J. Augl und K. Wittschke, Monatshefte Chem. 88, 822 (1957):
De aminotiofenol, dibromoetano y KOH.

20



R. Waldron u. E.E. Reid, JACS 45 2399 (1923):

De los compuestos dinitro por reducción con polvo de hierro y ácido acético.

25

En forma análoga se pueden obtener también las otras diaminas a emplear según la presente invención por reacción de aminotiofenolatos con compuestos α, ω -dihalógeno o bien por reacción de los nitrotiofenolatos con compuestos de dihalógeno y ulterior hidrogenación.

Los compuestos polihidroxílicos adecuados para el procedimiento de la presente invención tienen un peso molecular de aproximadamente 400 hasta 10.000, preferentemente 600 - 4.000. Se trata aquí de poliésteres conteniendo como mínimo dos, preferentemente 2 a 4 grupos hidroxilo, poliésteres, polioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente, trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o estar insaturados. Como ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahi-

droftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endome-
tilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico,
anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y
trímeros, tales como ácido oleico, en caso dado en mezcla
5 con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo,
tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran
en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-
(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-
(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimeta-
10 nol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propan-
diol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), bu-
tantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita,
manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol,
trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles,
15 dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y
polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar propor-
cionalmente grupos carboxilo en posición final. También se
pueden emplear poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -ca-
prolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, áci-
do ω -hidroxicapróico.
20

También los poliésteres que llevan como mínimo dos,
por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres
grupos hidroxilo, que entran en consideración según la
presente invención, son aquéllos de clase en sí conocida
25 y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos,
tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido buti-
lénico, tetrahydrofurano, óxido estirénico o epiclorohidri-
na consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por
adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o conse-
30 cutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hi-

drógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 176 358 y 1 064 938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según el co-componente se trata aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración los compuestos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenildimetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo en-

5 tran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, difenilcarbonato o fosgeno.

10 Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, los ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, preferentemente los condensados lineales.

15 Según la presente invención también se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como ácido de ricino, carbohidratos, fécula. Asimismo se pueden emplear los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

20 Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención son, por ejemplo, los descritos en High Plymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, tomo I, 1962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1964, páginas 5 - 6 y 198 - 199, 25 así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

30 Como componentes de partida, a emplear según la presente invención, entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos

y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1,202.785, Patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'-y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'-y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan

grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, (Patentes US 3.124.605 y 3.201.372, así como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385.

Asimismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen

5 por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

10 Si, según el procedimiento de la presente invención, se han de fabricar espumas de poliuretano, entonces se emplean simultáneamente como agentes de propulsión agua y/o sustancias orgánicas volátiles. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro de vinilideno, mono-flúortriclorometano, clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además, butano, hexano, heptano
15 o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que a las temperaturas superiores a la temperatura de ambiente se descompongan bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, por ejemplo, compuestos azóicos, tales como nitrilo del ácido azoisobutírico. Otros ejemplos de agentes de propulsión, así como
20 detalles sobre el empleo de agentes de propulsión, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

25 Además se pueden emplear los catalizadores usuales en la química de los poliuretanos. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquéllos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-
30 morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendia-

mina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetil-aminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametil dietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

Aminas terciarias que llevan átomos de hidrógeno activos con respecto a grupos isocianato son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

Como catalizadores entran además en consideración las silaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 229 290, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores entran asimismo en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos además, los hidróxidos alcalinos, tales como fenolatos sódicos o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico.

También se pueden utilizar como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos del estaño.

Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales del estaño(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexoato de estaño(II) y laurato de estaño(II), y las dialquilestannosas de ácidos carboxíli-



cos, tales como diacetato dibutilestannoso, dilaurato dibu-
tilestannoso, maleato dibutilestannoso o diacetato dioctil-
estannoso.

5 Otros representantes de catalizadores a emplear en
caso dado en la obtención de los materiales espumados de
policarbodiimida, así como detalles sobre el modo de actua-
ción de los catalizadores, se describen en *Kunststoff-Hand-
buch*, tomo VII, editado por Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser
Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

10 Los catalizadores se emplean, por regla general,
en una cantidad entre un 0,001 y un 10 % en peso, referido
a la cantidad de compuestos como mínimo con 2 átomos de hi-
drógeno reactivos con respecto a isocianatos, con un peso
molecular de 62 a 10.000.

15 En la obtención de materiales espumados de poli-
carbodiimida también se pueden emplear aditivos tensioacti-
vos (emulsionantes y estabilizadores de la espuma). Como
emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las
sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también
20 de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas,
tales como dietilamina ácido oléica o dietanolamina ácido
esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas
o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dode-
cilbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o
25 también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de
ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

30 Como estabilizadores de la espuma entran, ante
todo, en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles.
Estos compuestos están constituidos, por lo general, unién-
dose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico

con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en la patente US 2 764 565.

5 Se pueden emplear además, simultáneamente, retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocida, tal como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos o colorantes o agentes
10 inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato o fosfato o polifosfato amónico, además, estabilizadores contra envejecimiento y los agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga, tal
15 como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Ulteriores ejemplos de aditivos tensioactivos a emplear en caso dado simultáneamente según la presente invención, así como estabilizadores de la espuma, reguladores de las células, retardadores de la espuma, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como de sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático y detalles sobre el empleo y modo de actuación de estos aditivos
20 se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

Los componentes de reacción se hacen reaccionar según la presente invención según el procedimiento de una
30 etapa en sí conocido, el procedimiento de prepolímero, o

el procedimiento de semi-prepolímero, sirviéndose para ello de instalaciones mecánicas, por ejemplo, de aquéllas que se describen en la patente US 2 764 565. Detalles sobre instalaciones para la elaboración, que también entran en consideración para la presente invención, se describen en 5 Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 121 a 205.

La cantidad de componentes de reacción se selecciona en el procedimiento de la presente invención, por 10 regla general, de manera que la proporción molar entre poliisocianatos y prolongadores de cadena más compuestos con grupos OH reactivos, en dependencia del procedimiento de elaboración seleccionado en cada caso, se encuentre, por 15 regla general, entre 0,9 y 1,5, preferentemente entre 1,05 y 1,25. El porcentaje de NCO en el prepolímero, en caso de trabajar a través de una etapa de prepolímero, puede ascender a 2 hasta 8, preferentemente 3,5-6. La proporción molar entre el hidrógeno reactivo en el prolongador de 20 cadena y los grupos OH reactivos puede variar entre amplios límites, deberá encontrarse preferentemente entre 0,4 y 1,5, resultando así tipos de poliuretano blandos hasta duros. Además de las diaminas a emplear según la presente invención se pueden utilizar como prolongadores de cadena, proporcionalmente, también otras diaminas o también dioles, 25 por ejemplo, aquéllos tal y como se mencionan más arriba para la obtención de los compuestos polihidroxílicos. La fracción molar de la amina de la presente invención en el prolongador de cadena deberá encontrarse, sin embargo, entre 1 y 0,5, preferentemente entre 1 y 0,8. 30

La realización del procedimiento de la presente

invención se puede efectuar de distintas formas. Así se puede, por ejemplo, hacer reaccionar el compuesto con dos grupos hidroxilo, como mínimo, y un peso molecular entre 400 y 10.000 con un exceso en diisocianato y, después de agregar el agente prolongador de cadena, verter la fusión en moldes. Después de un calentamiento ulterior durante varias horas se ha formado un material sintético de poliuretano elástico de alta calidad.

Otra forma de ejecución consiste en hacer reaccionar el compuesto de alto peso molecular conteniendo dos grupos hidroxilo, como mínimo, en mezcla con el agente prolongador de cadena en un exceso de diisocianato y conformar el producto de reacción después de su granulación bajo calor y presión. Según las proporciones cuantitativas empleadas de los reactantes se pueden obtener aquí materiales sintéticos de poliuretano de distintas durezas y distintas elasticidades. De esta manera se pueden obtener también materiales sintéticos, que se pueden elaborar igual que los termoplastos. Otra forma de ejecución consiste en hacer reaccionar el compuesto de alto peso molecular conteniendo, como mínimo, dos grupos hidroxilo en mezcla con los agentes prolongadores de cadena a utilizar según la presente invención con un defecto en diisocianato, obteniéndose una piel laminable que a continuación se puede transformar, por ejemplo, por reticulación con ulterior diisocianato, en un material sintético de poliuretano elástico como caucho.

Los elastómeros obtenidos según la presente invención tienen amplia aplicación, por ejemplo, para cuerpos conformados fuertemente solicitados mecánicamente, tales como rodillos, correas trapezoidales o empaquetaduras, que

han de sufrir fuertes solicitudes térmicas o químicas, para tubos de agua caliente o motores o para la fabricación de láminas, recubrimientos textiles y polvos de poliuretano.

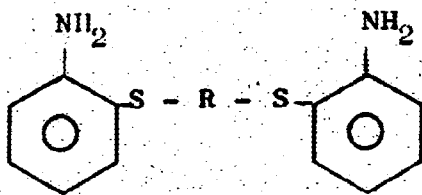
5 La prolongación de cadena se puede efectuar también en presencia de los agentes de propulsión y aditivos arriba descritos, preferentemente en moldes cerrados, formándose entonces espumas con núcleo celular y superficie compacta.

10 Los materiales espumados elásticos y semielásticos, obtenibles por el procedimiento de la presente invención, se emplean, por ejemplo, como materiales de tapicería, colchones, material de embalaje y, debido a su resistencia a la inflamación, también en aquellos terrenos donde estas propiedades son especialmente importantes, tal como, por
15 ejemplo, en la construcción de automóviles y aviones, y, en general, en los vehículos. Los materiales espumados se pueden fabricar aquí bien según el procedimiento de espumación en molde o se pueden obtener por confección a partir de material espumado en bloques.

20 Los ejemplos a continuación explican el procedimiento de la presente invención. Donde no se indique otra cosa, los valores numerales se han de entender como partes en peso o bien % en peso.

Ejemplo 1

25 En la tabla a continuación se han resumido los datos de análisis de los o,o'-diaminodifenilditióteres adecuados para el procedimiento de la presente invención. En la columna 2 se indica el resto R correspondiente a la fórmula estructural



La estructura de los compuestos se confirmó asimismo por los espectros de resonancia nuclear y los espectros de masa.

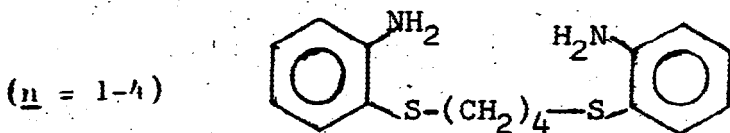
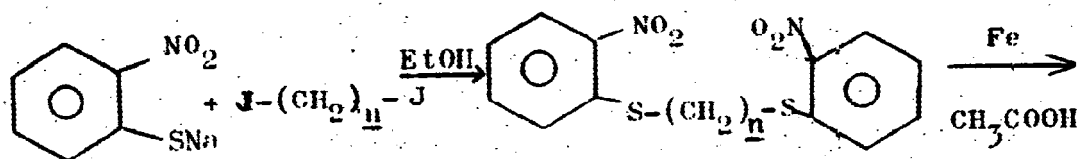
Compu- sto Na.	R	Lítera- tura	Constitución Literatura	Estado	Análisis elemental %					Rendimiento
					C	H	N	O	S	
(1)	$-C_2H_4-O-C_2H_4-$	no cong cido	-	líquido	Teoría: 60.0 encontrado: 59.4	6.25 6.15	8.75 8.8	5.0 5.3	20.0 20.1	90-95 %
(2)	$-(CH_2)_4-O-(CH_2)_4-$	no cong cido	-	líquido	teoría: 63.8 encontrado: 63.6	7.45 7.5	7.45 7.55	4.25 5.1	17.0 17.7	90-93 %
(3)	$-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$	no cong cido	-	líquido	teoría: 58.2 encontrado: 57.9	6.3 6.1	8.0 8.2	9.1 9.5	18.3 17.9	90-92 %
(4)	$-CH_2-O-CH_2-$	no cong cido	-	Sólido: p.f.: 134°C	teoría: 68.1 encontrado: 66.3	5.68 5.6	7.96 7.9	- -	17.2 18.4	80-85 %
(5)	$-CH_2-C(=O)-CH_2-$	no cong cido	-	Sólido: p.f.: 142°C	teoría: 58.3 encontrado: 60.7	5.2 4.9	9.2 9.6	- -	21.2 21.8	75-80 %
(6)	$-C(=O)-O-$	no cong cido	-	líquido	teoría: 55.3 encontrado: 56.3	3.95 4.5	9.2 8.9	10.5 9.7	21 17.2	80 %
(7)	$-C(=O)-C(=O)-O-$	no cong cido	-	Sólido: p.f.: 122°C	teoría: 57.8 encontrado: 58.4	4.8 4.8	8.4 8.4	9.6 8.2	19.3 19.9	72-75 %
(8)	$[-(CH_2)_6-NH-C(=O)-O-]_n$	no cong recido	-	líquido	teoría: 61.2 encontrado: 60.8	8.2 8.0	14.3 13.1	5.4 5.1	10.9 10.9	92 %
(9)	$[-(CH_2)_6-NH-C(=O)-O-]_n$	no cong cido	-	Sólido: p.f.: 55°C	teoría: 63.2 encontrado: 63.2	8.0 7.6	11.8 11.7	3.4 3.8	13.5 13.7	90 %

Compu- sto No.	R	Litera- tura	Constitución Litera- tura	Análisis elemental %					Rendimiento	
				C	H	N	O	S		
(10)	$-\left[(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{O}-\text{NH} \right]_2 (\text{CH}_2)_6$	no conocido	-	sólido p.f.: 90-93	teoría: 58.0	6.7	11.0	12.6	12.6	92-95 %
					encontrado: 56.9	6.5	10.8	12.8	12.6	
(11)	$-\left[(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{O}-\text{NH} \right]_2 (\text{CH}_2)_2$	no conocido	-	sólido p.f.: 136	teoría: 60.0	7.85	15.0	5.73	11.64	86-90 %
					encontrado: 59.7	7.5	14.9	6.1	12.0	
(12)	$-\text{CH}_2-$	D.G. Forster u.E.E. Reid JAOS 46, 1936 (1924)	líquido	sólido p.f.: 39-40	teoría: 59.6	5.4	10.7	-	24.4	90-92 %
					encontrado: 59.9	5.7	10.7	-	24.7	
(13)	$-(\text{CH}_2)_2-$	"	líquido	líquido	teoría: 60.9	5.8	10.2	-	23.1	90-96 %
					encontrado: 61.0	5.8	10.3	-	23.2	
(14)	$-(\text{CH}_2)_4-$	"	líquido	líquido	teoría: 63.1	6.6	9.2	-	21.1	87-90 %
					encontrado: 62.6	6.9	9.1	-	20.2	
(15)	$-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$	"	líquido	líquido	teoría: 57.1	5.96	8.34	-	28.7	87-92 %
					encontrado: 57.35	5.85	8.4	-	28.3	

Obtención de los o,o'-diaminodifenilditioéteres

Compuestos 12-14:

5 Los compuestos 12-14 son conocidos por la literatura (JACS 46, 1936 (1924)) y se pueden obtener a través de o-nitrotiofenol-Na por reacción con dibromo- o bien dicloroalcanos y ulterior reducción de los grupos nitro con Fe/CH₃COOH:



10 Una posible segunda vía de síntesis general es la reacción de aminotiofenolatos con dibromo- o bien dicloroalcanos.

Instrucciones generales de trabajo:

15 1 mol de NaOH ó CH₃ONa se disuelven en 200 hasta 250 cc de etanol. A 50 - 60°C se gotea a esta solución 1 mol de o-aminotiofenol. La solución se hierve durante 10 - 15 minutos bajo reflujo y a 75 - 80°C se mezcla gota a gota con 0,5 moles del correspondiente compuesto de dihalógeno X-R-X (X=Br, Cl). A continuación se sigue agitando durante

20 los compuestos 12 y 13 son cristalinos. El compuesto 14 es un aceite, que después de retirar en alcohol se recoge en éter, se lava con H₂O hasta estar libre de halógeno y después de

secar la solución etérica sobre Na_2SO_4 y retirar el éter se obtiene como líquido tenaz, marrón-rojizo.

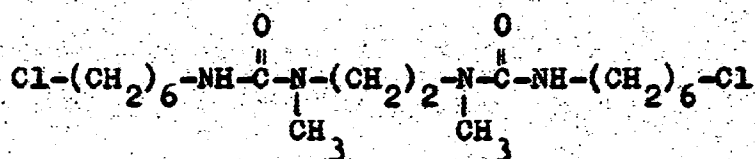
5 En forma análoga, se puede proceder también para la reacción de los compuestos de dihalógeno con nitrotiofenol-Na o bien sus derivados. La reducción de los grupos nitro se efectúa convenientemente con níquel Raney en metanol.

Compuesto 1-7

10 La obtención se efectúa según las instrucciones de trabajo generales de arriba. Como dihalógeno se emplean, en cada caso, los correspondientes dicloruros.

Compuesto 8

15 81,25 g de $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ en 100 cc de dioxano se mezclan a $10-15^\circ\text{C}$, gota a gota con 24,2 g de N,N'-dimetil-etilendiamina en 50 cc de dioxano. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 2 horas a $25-30^\circ\text{C}$. El precipitado cristalino incoloro obtenido, de



20 se separa por succión, se lava con H_2O y se seca bajo vacío. El compuesto dicloro se hace reaccionar según las instrucciones de trabajo generales con o-aminotiofenol-Na al o,o'-diaminodifenilditioéster.

Compuesto 9

25 80,75 g de $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ en 200 cc de dioxano se mezclan con 4,5 g de H_2O y dos gotas de diazabicyclooctano

como catalizador y se hierve durante 8 horas bajo reflujo. Después de enfriar a 25°C se separa por succión el precipitado cristalino obtenido de $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$,

- 5 se lava con éter y se seca bajo vacío. Después, se procede análogo al compuesto 1-8.

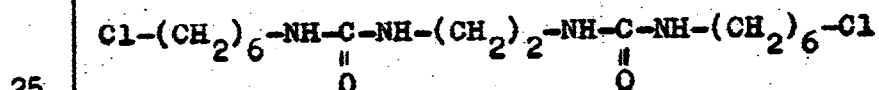
Compuesto 10

42 g de $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ en 50 cc de dioxano se mezclan a 15-20°C, gota a gota, con 40,5 g de cloroetanol y 1 % de dilaurato de estaño di-n-butílico como catalizador y se sigue agitando durante 2 horas a 25-30°C. El precipitado cristalino incoloro obtenido de $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$

- 15 se separa por succión, se lava con H_2O y se seca bajo vacío. La ulterior manera de actuar es análoga a la del compuesto 1-8.

Compuesto 11

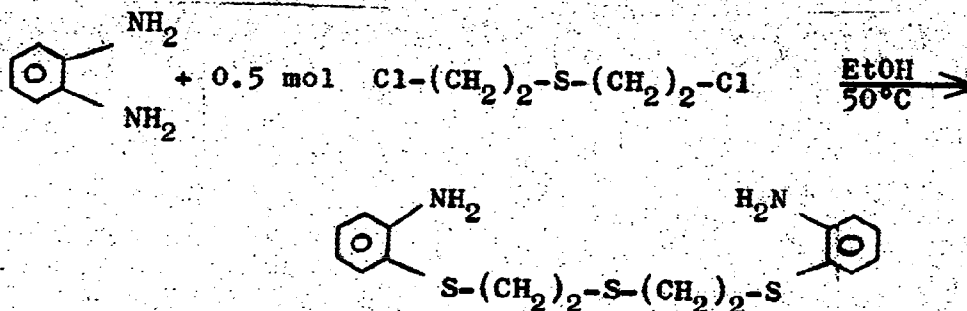
8125 g de $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ en 200 cc de dioxano se mezclan a 0-15°C, gota a gota, con 15 g de etilendiamina en 100 cc de dioxano y la mezcla de reacción se sigue agitando durante 2 horas a 25 - 30°C. El precipitado cristalino incoloro obtenido de



se separa por succión, se lava con H_2O y se seca bajo vacío. Se sigue elaborando también aquí análogo al compuesto 1-8.

Compuesto 15

El compuesto se obtiene según las instrucciones de trabajo generales:



5 La elaboración del aceite que se forma se efectúa análogo al compuesto 14.

Ejemplo 2

10 100 partes de un prepolímero con un contenido en NCO de un 3,9 % de una mezcla de un 65 % de 2,4-toluiden-
disocianato y un 35 % de 2,6-toluidenidisocianato y de un
poliéster (índice OH 56) de ácido adípico, etilenglicol y
butilenglicol (proporción molar 7 : 3) se mezclan a 95°C
con 12,8 partes de 2,2'-butilenditiodianilina fundida
15 la mezcla reactante y se vierte en un molde previamente ca-
lentado. El tiempo de colada asciende a 240 segundos. La
pieza moldeada se puede desmoldear después de 10 minutos y
presenta después de un tiempo de tratamiento térmico de 24
horas a 110°C los siguientes valores mecánicos:

20	Resistencia a la tracción	(DIN 53 504)	23,6 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura	(DIN 53 504)	712 %
	Resistencia al ulterior rasgado	(DIN 53 515)	24 kp/cm 23,6 KN/m

Dureza Shore A: (DIN 53 505) 73
Elasticidad: (DIN 52 512) 33 %

Ejemplo 3

5 100 partes de un prepolímero de politetrahidrofu-
rano del peso molecular medio 1700 y una mezcla de 65 %
de 2,4-toluilendiisocianato y 35 % de 2,6-toluilendiisocia-
nato (contenido en NCO del prepolímero = 4,9 %) se mezclan
a 80°C con 14,6 partes de 2,2'-etilenditiodianilina fundida
10 (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable
durante 100 segundos y se puede desmoldear después de 2 mi-
nutos. Después de un tratamiento térmico durante 24 horas
a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

Resistencia a la tracción: (DIN 53504) 38,0 MPa/cm²
Alargamiento a la rotura: (DIN 53504) 589 %
15 Resistencia al ulterior
rasgado: (DIN 53515) 47,0 KN/m
Dureza Shore A: (DIN 53505) 91
Elasticidad: (DIN 53512) 49 %

Ejemplo 4

20 100 partes de un prepolímero según el ejemplo 3
se mezclan a 110°C con 13,9 partes de 2,2'-metilenditioanili-
na líquida (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantie-
ne colable durante 60 segundos y se puede desmoldear des-
pués de 2 minutos. Después de tratar térmicamente durante
25 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecáni-
cos:

Resistencia a la tracción: (DIN 53504) 34,2 MPa/cm²
Alargamiento a la rotura: (DIN 53504) 494 %
Resistencia al ulterior rasgado: (DIN 53515) 30,0 KN/m

Dureza Shore A: (DIN 53505) 89
Elasticidad: (DIN 53512) 46 %

Ejemplo 5

100 partes de un prepolímero según el ejemplo 3
5 y 4 se mezclan a 110°C con 16,1 partes de 2,2'-butilendi-
tiodianilina líquida (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante
se mantiene colable durante 90 segundos y se puede desmol-
dear después de 4 minutos. Después de tratar térmicamente
durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores
10 mecánicos:

Resistencia a la tracción: (DIN 53504) 28,0 MPa/cm²
Alargamiento a la rotura: (DIN 53504) 606 %
Resistencia al ulterior rasgado: (DIN 53515) 21 KN/m
Dureza Shore A: (DIN 53505) 79
15 Elasticidad: (DIN 53512) 38 %

Ejemplo 6

100 partes de un prepolímero de politetrahidrofu-
rano del peso molecular medio 2000 y 2,4-toluilendiisociana-
to (contenido en NCO del prepolímero = 6,25 %) se mezclan
20 a 100°C con 16 partes de 2,2'-butilenditioanilina líquida
(NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla de reacción se mantiene colable
durante 210 segundos y se puede desmoldear después de 6 mi-
nutos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a
110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

25 Resistencia a la tracción: (DIN 53504) 23,0 MPa/cm²
Alargamiento a la rotura: (DIN 53504) 448 %
Resistencia al ulterior rasgado: (DIN 53515) 7,00 KN/m
Dureza Shore A: (DIN 53505) 56
Elasticidad: (DIN 53512) 30 %

Ejemplo 7

100 partes de un prepolímero según el ejemplo 6 se mezclan a 110°C con 18,45 partes de 2,2'-xililenditiodianilina (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla de reacción se mantiene colable durante 80 segundos y se puede desmoldear después de 4 minutos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores:

	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	20,2 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	319 %
10	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	20,5 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	86
	Elasticidad:	(DIN 53512)	40 %

Ejemplo 8

100 partes de un prepolímero según el ejemplo 6 y 7 se mezclan a 100°C con 14,5 partes de 2,2'-etilenditiodianilina (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable durante 135 segundos y se puede desmoldear después de 5,5 minutos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores:

20	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	31,4 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	469 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	10,0 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	67
	Elasticidad:	(DIN 53512)	35 %

25 Ejemplo 9

100 partes del prepolímero del ejemplo 2 se mezclan a 80°C con 11 partes de 4,4'-etilenditiodianilina fundida. En el plazo de 30 minutos se homogeniza la mezcla y se vierte en un molde precalentado. La mezcla reactante se

mantiene colable durante 20 segundos. La pieza moldeada se puede desmoldear después de 20 segundos y presenta después de un tiempo de tratamiento térmico de 24 horas a 110°C las siguientes propiedades mecánicas:

5	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	34,5 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	594 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	45 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	79
	Elasticidad:	(DIN 53512)	38 %

10 Ejemplo 10

100 partes de un prepolímero de politetrahidrofurano del peso molecular medio 1700 y una mezcla de un 65 % de 2,4-toluilendiisocianato y un 35 % de 2,6-toluilendiisocianato (contenido en NCO del prepolímero = 4,9) se mezclan a 100°C con 13,9 partes de 2,2'-metilenditiodianilina (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable durante 90 segundos. El cuerpo conformado se puede desmoldear después de 120 segundos. Después de un tratamiento térmico durante 24 horas se midieron los siguientes valores mecánicos:

20	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	37,1 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	589 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	47 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	91
25	Elasticidad:	(DIN 53512)	49 %

Ejemplo 11

100 partes de un prepolímero según el ejemplo 10 se mezclan a 100°C con 18,65 partes de 2,2'-xililenditiodianilina fundida (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se

mantiene colable durante 60 segundos y se puede desmoldear después de 100 segundos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores:

	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	32,5 MPa/cm ²
5	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	688 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	49,5 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	90
	Elasticidad:	(DIN 53512)	48 %

Ejemplo 12

10 100 partes de un prepolímero según el ejemplo 2 se mezclan a 85°C con 11,95 partes de 2,2'-etilenditiodianilina fundida (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable durante 60 segundos y se puede desmoldear después de 75 segundos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	20,5 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	916 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	47,8 KN/m
20	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	88
	Elasticidad:	(DIN 53512)	40 %

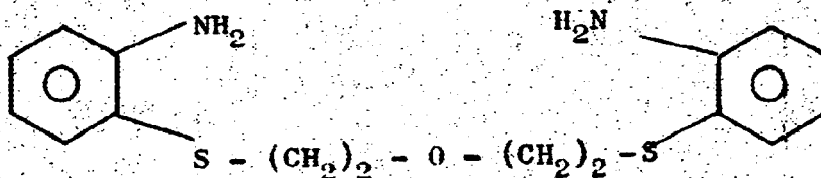
Ejemplo 13

25 100 partes de un prepolímero según el ejemplo 2 se mezclan a 95°C con 11,27 partes de 2,2'-metilenditiodianilina (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable durante 75 segundos y se puede desmoldear después de 150 segundos. Después de un tratamiento térmico durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	19,2 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	793 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	44 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	85
5	Elasticidad:	(DIN 53512)	37 %

Ejemplo 14

100 partes de un prepolímero según el ejemplo 2 se mezclan a 85°C con 12,9 partes de 2,2'-dielilenéter-ditiodianilina

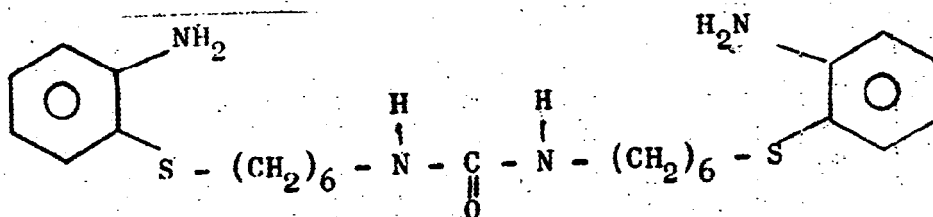


10 (NCO:NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable durante 190 segundos y se puede desmoldear después de 5 minutos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	15 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	930 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	30 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	70
	Elasticidad:	(DIN 53512)	35 %

20 Ejemplo 15

100 partes de un prepolímero según el ejemplo 2 se mezclan a 95°C con 15,45 partes de 2,2'-N,N'-hexameten-úrea-ditiodianilina



(NCO : NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable durante 120 segundos y se puede desmoldear después de 20 minutos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

5	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	25,2 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	417 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	12 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	74
10	Elasticidad:	(DIN 53512)	38 %

Ejemplo 16

100 partes de un prepolímero con un contenido en NCO de un 3,6 % de una mezcla de un 80 % de 2,4-toluidiendiisocianato y un 20 % de 2,6-toluidiendiisocianato y de un poliéster (índice OH 56) de ácido adípico, etilenglicol y butilenglicol (proporción molar de los glicoles 7 : 3) se mezclan a 85°C con 12,28 partes de 2,2'-etilenditiodianilina (NCO : NH₂ = 1:10). En el transcurso de 30 segundos se homogeniza la mezcla reactante y se vierte en un molde previamente calentado. El tiempo de colada asciende a 135 segundos. La pieza conformada se puede desmoldear después de 4 minutos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

25	Resistencia a la tracción:	(DIN 53503)	30,5 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	810 %

Resistencia al ulterior rasgado: (DIN 53515) 37,3 KN/m
Dureza Shore A: (DIN 53505) 80
Elasticidad: (DIN 53512) 36 %

Ejemplo 17

5 100 partes de un prepolímero según el ejemplo 16 se mezclan a 95°C con 13,7 partes de 2,2'-xililenditioldianilina fundida (NCO : NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable durante 120 segundos y se puede desmoldear después de 150 segundos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

Resistencia a la tracción: (DIN 53504) 34 MPa/cm²
Alargamiento a la rotura: (DIN 53504) 570 %
Resistencia al ulterior rasgado: (DIN 53515) 29,5 KN/m
15 Dureza Shore A: (DIN 53505) 86
Elasticidad: (DIN 53512) 35 %

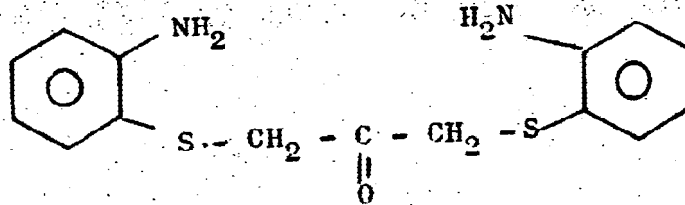
Ejemplo 18

20 100 partes de un prepolímero según el ejemplo 16 se mezclan a 85°C con 12,45 partes de 2,2'-dietilenéter-ditioldianilina (NCO : NH₂ = 1:10). La mezcla reactante se mantiene colable durante 4 minutos y se puede desmoldear después de 20 minutos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

25 Resistencia a la tracción: (DIN 53504) 10 MPa/cm²
Alargamiento a la rotura: (DIN 53504) 886 %
Resistencia al ulterior rasgado: (DIN 53515) 15 KN/m
Dureza Shore A: (DIN 53505) 56
Elasticidad: (DIN 53512) 30 %

Ejemplo 19

100 partes de un prepolímero según el ejemplo 16 se mezclan a 95°C con 11,83 partes de 2,2'-acetilenditio-dianilina



5

(NCO : NH₂ = 1:10). La mezcla de reacción se mantiene colable durante 5 minutos y se puede desmoldear después de 61 minutos. Después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110°C se midieron los siguientes valores mecánicos:

10	Resistencia a la tracción:	(DIN 53504)	23,2 MPa/cm ²
	Alargamiento a la rotura:	(DIN 53504)	630 %
	Resistencia al ulterior rasgado:	(DIN 53515)	8 KN/m
	Dureza Shore A:	(DIN 53505)	53
	Elasticidad:	(DIN 53512)	30 %

15

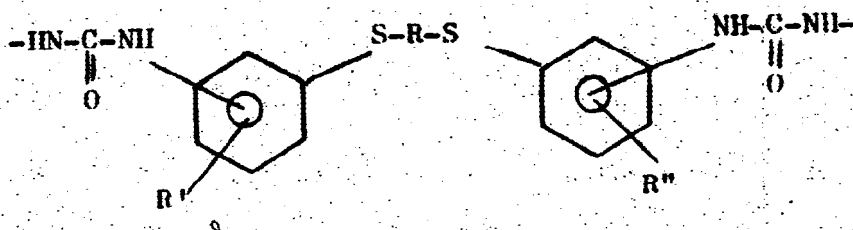
NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

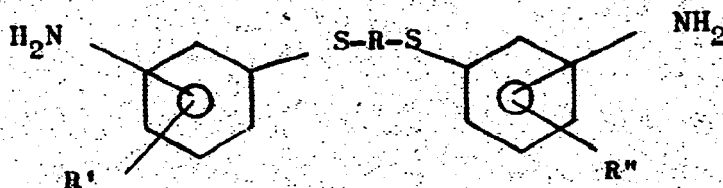
20

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano conteniendo unidades estructurales correspondientes a la fórmula general



donde R' y R'' son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un resto arilo con 6 a 15, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 4 - 12, preferentemente 6 - 9 átomos de carbono, halógeno, -NO₂, -CN, OR'' o un resto -C(=O)-R'', donde R'' significa un resto alquilo, en caso de ramificado, con 1 a 6 átomos de carbono y R significa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 - 25, preferentemente 1 - 18 átomos de carbono, que, en caso dado, puede contener 1 a 12, preferentemente 1 a 6 átomos de nitrógeno y/o de oxígeno y/o de azufre en forma de grupos amino secundarios o terciarios, grupos úrea o amida de ácido, grupos éter, uretano o éster, grupos tioéter, tiouretano o tioéster ó 1 - 4, preferentemente 1 - 2 grupos carbonilo, un resto cicloalquilo con 4 - 12, preferentemente 6 - 9 átomos de carbono o un resto aralquilo con 8 - 15, preferentemente 8 - 10 átomos de carbono, caracterizado porque polisocianatos y compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activos, del peso molecular 400 -10,000, se hacen reaccionar con diaminas aromáticas de fórmula general



donde R' y R" tienen el significado arriba indicado.

2.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina por una sola cara.

3 MAR. 1976

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

SONEZ ACEBS Y MUDET
Firmados L. Gascó Fernández

