



ESPAÑA

PATENTE DE INTRODUCCION

ES 446256
FECHA DE PRESENTACION

62) FECHA DE SOLICITUD	63) CLASIFICACION INTERNACIONAL C.08 G
64) TITULO DE LA DIVISION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS ELASTOMEROS	
65) PATENTE ESTANCIADA O OTRA FUENTE DE INFORMACION Publicación Alemana DAS No. 1094141 de 25 Marzo 1937	
67) SOCIEDAD O BAYER AKTIENGESELLSCHAFT	
68) DIRECCION DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana	
69) INVENTOR O 	
70) TITULAR O 	
71) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO	

CADUCADO

BAD ORIGINAL

Ya es conocida la obtención de poliuretanos elásticos reticulados a partir de compuestos de dihidroxilo lineales, de alto peso molecular, diisocianatos y agentes prolongadores de cadena conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos. Como compuestos dihidroxilo lineales de alto peso molecular se emplean principalmente poliésteres de ácido dicarboxílico que llevan grupos hidroxilo, por lo general poliésteres de ácido adípico. Los elastómeros de poliuretano obtenidos de los poliésteres de ácido adípico presentan, además de excelentes propiedades mecánicas, una distinta estabilidad a la hidrólisis, lo que es influenciado esencialmente por el componente glicol existente en los poliésteres de ácido adípico. Así poseen, por ejemplo, los elastómeros de poliuretano que se han obtenido de poliéster de ácido etilenglicol adípico una estabilidad a la hidrólisis inferior a aquéllos que se han obtenido de poliésteres de ácido 1,6-hexandioldadípico. Frecuentemente es suficiente ya una pequeña proporción de hexandiol-(1,6), además de un segundo componente glicol, para mejorar la estabilidad a la hidrólisis de un elastómero de poliuretano obtenido de poliésteres de ácido adípico.

Según una propia proposición se pueden obtener elastómeros de poliuretano con muy buena estabilidad a la hidrólisis, si en lugar de poliésteres, por ejemplo, poliésteres de ácido adípico, se emplean policarbonatos que llevan grupos hidroxilo, que como componente glicol contienen hexandiol-(1,6) o también, proporcionalmente, β -hidroxietil o bien -propihexandiol-(1,6).

Por la publicación alemana DAS 1 221 796 se conoce un procedimiento para la obtención de cuerpos conformados con grupos uretano y/o úrea y/o semicarbazida mediante reac-

ción de poliésteres que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo con un peso molecular entre 500 y 5000, obtenido de ácido adípico y de una mezcla de diol, primeramente con poliisocianatos en exceso y a continuación con agentes prolongadores de cadena, que consiste en que como poliésteres conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo se emplean aquellos que se han obtenido de ácido adípico y de una mezcla de diol de 45 a 90 % en peso de hexandiol-1,6 y 10 a 55 % en peso de 2,2-dimetilhexandiol-1,3. En esta literatura, sin embargo, no se indica el emplear como poliésteres mezclas de poliésteres que llevan grupos hidroxilo de alto peso molecular y hexandiol-1,6-policarbonato que llevan grupos hidroxilo, donde la proporción en hexandiol-1,6-policarbonato deberá ascender como mínimo a un 10 % en peso y como máximo a un 50 % en peso, referido a los compuestos polihidroxicíclicos total.

Además se ha demostrado que los productos obtenibles según la presente invención presentan una mejor resistencia a la hidrólisis que los productos que se obtienen según la publicación alemana citada.

Tampoco los productos obtenibles según la patente francesa 1 349 208 se pueden comparar con los productos del procedimiento de la invención, ya que según la patente francesa se emplean monocarbonatos aromáticos de bajo peso molecular, cuya función se limita a la de un prolongador de cadena mientras los policarbonatos alifáticos que llevan grupos hidroxilo según la presente invención, por regla general de mayor peso molecular, se emplean en mezcla con poliésteres que llevan grupos hidroxilo de alto peso molecular.

En el enjuiciamiento de la resistencia a la hidró-

lisis de los productos del objeto de la solicitud la resistencia a la hidrólisis, sin embargo, no está aislada de las demás propiedades físicas, sino que están especialmente en relación con la resistencia y dureza (véase, por ejemplo, 5 The British Motor Corporation Standards-BMR 10A ó VLL-Nachrichten Nr. 48/27/11/68). Aquí resulta que un elastómero, tal y como se puede obtener de un poliéster según la publicación alemana DAS 1 221 796 (véase informe de ensayo) presenta una resistencia de 153 kg/cm² con una dureza Shore 10 A de 72, mientras en comparación un elastómero de poliuretano según la presente invención con una resistencia a la hidrólisis aproximadamente igual y aproximadamente igual dureza presenta una resistencia de 350 kg/cm².

Los productos obtenibles según la presente invención presentan, especialmente también teniendo en consideración la resistencia y dureza, un cuadro de propiedades, más ventajoso que los productos conocidos por el actual estado de la técnica.

Se ha hecho ahora la sorprendente observación que 20 las excelentes propiedades mecánicas de los elastómeros de poliuretano a base de hidroxilpoliésteres se mantienen, pero se aumenta considerablemente su estabilidad a la hidrólisis si como productos de partida se emplean poliésteres de diácido carboxílico que llevan grupos hidroxilo bajo utilización de hexandiol-(1,6)-policarbonato. Ya pequeñas proporciones de hasta un 10 % de hexandiol-(1,6)-policarbonato 25 producen un fuerte aumento en la estabilidad a la hidrólisis de los elastómeros de poliuretano. Sin embargo, también se puede elevar la proporción en hexandiol-(1,6)-policarbonato 30 en caso de que se deseen elastómeros de poliuretano extrema-

damente estables a la hidrólisis, y esto hasta un 50 % en peso de la mezcla. En el intervalo de mezcla desde 10 a 50 % en peso de hexandiol-(1,6)-policarbonato y 90 a 50 % en peso de poliéster se obtienen, por lo tanto, elastómeros de poliuretano, que además de su excelente estabilidad a la hidrólisis también presentan propiedades mecánicas excelentes.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliuretanos, en caso de elastómeros, de compuestos polihidroxílicos lineales, de alto peso molecular, diisocianatos y compuestos de bajo peso molecular, conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos y que consiste en que como compuestos polihidroxílicos lineales de alto peso molecular se emplean mezclas de poliésteres de alto peso molecular, que llevan dos grupos hidroxilo, con hexandiol-(1,6)-policarbonato que llevan grupos hidroxilo, ajustando la proporción en hexandiol-(1,6)-policarbonato como mínimo a un 10 % y como máximo a un 50 % en peso, referido a los compuestos polihidroxílicos en total.

Como poliésteres a emplear según la presente invención en mezcla con hexandiol-(1,6)-policarbonato sean mencionados los poliésteres que llevan grupos hidroxilo de ácidos dicarboxílicos arbitrarios y glicoles arbitrarios. Como ácidos dicarboxílicos sean mencionados, por ejemplo, el ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido sebacínico, o ácido aceláico, mientras como glicoles entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propandiol-(1,2) o bien -(1,3), butandiol-(1,4), neopentilglicol, hexandiol-(1,6) u octandiol-(1,8). Se da preferencia al poliéster de ácido adípico. Según la presente invención también se pueden

aplicar poliésteres de dos o más ácidos dicarboxílicos y/o dos o más glicoles. De entre los poliésteres de ácido adípico han demostrado ser especialmente adecuados el poliéster del ácido etilenglicol-adípico, el poliéster del ácido etilenglicolbutandiol-(1,4)-adípico así como también el poliéster del ácido neopentilglicolhexandiol-(1,6).

La obtención de los poliésteres de ácido dicarboxílico y de los policarbonatos se efectúa según procedimientos conocidos.

Como diisocianatos a emplear según la presente invención entran en consideración los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, por ejemplo, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 1-metilciclohexan-2,4- ó bien -2,6-diisocianato, xililendiisocianato, difeniléter-4,4'-diisocianato, difenilcarbonato-4,4'-diisocianato, difenilsulfon-4,4'-diisocianato, especialmente, sin embargo, 1,5-naftilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, m- o bien p-fenilendiisocianato, 2,4- ó bien 2,6-tolulendiisocianato así como las mezclas de los tolulendiisocianatos isómeros. Como prolongadores de cadena entran en consideración para la reacción sin disolvente, por lo general, los glicoles, tales como 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 2,3-butandiol, p-fenilendi- β -hidroxietiléter, p-xililenglicol o naftalindi- β -hidroxietiléter. De los glicoles insaturados, que se pueden emplear, por ejemplo, para la ulterior reticulación con azufre, sean mencionados glicerina monoaliléter, dimetiloldihidropropano ó 1,4-butan-bis-N,N'-alil-N,N'- β -hidroxietiluretano. Si se intenta una ulterior reticulación con formaldehído, entonces entra en consideración, por ejemplo, m-dioxietil

toluidina. Como ultteriores agentes prolongadores de cadena sean mencionados 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano o dietiltoluilendiamina.

5 Como agentes prolongadores de cadena NH-funciona-
les, preferentemente para la formación de poliuretano en
disolventes altamente polares, son adecuados, por ejemplo,
los siguientes compuestos y, en caso dado, mezclas de los
mismos: diaminas alifáticas o aralifáticas, tales como
etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, metil-
10 hexandiamina, hexahidrofenilendiamina, m-xililendiamina
o cis- y/o trans-hexahidro-m-xililendiamina, entrando ade-
más en consideración hidrazina, N,N'-diaminopiperazina e
dihidrazidas, tales como carbodihidrazida, dihidrazida de
ácido oxálico, dihidrazida de ácido maléico o dihidrazida
15 de ácido glutérico. Como agente prolongador de cadena bifun-
cional se puede emplear también el agua.

Para la obtención de los elastómeros se hace reac-
cionar, según la presente invención, la mezcla de poliéster
y policarbonato según métodos conocidos, por ejemplo, con
20 un exceso de diisocianato. Los productos de adición previa
líquidos, que contienen los grupos isocianato, así obteni-
dos, se vierten en moldes después de agregar un agente pro-
longador de cadena. Después de poco tiempo se puede desmoldear una vez efectuado el endurecimiento. Calentando ulte-
riormente durante 24 horas a 100° se forman elastómeros con
25 excelentes propiedades y alta estabilidad a la hidrólisis.

Otra posibilidad de elaboración consiste en hacer
reaccionar la mezcla de los compuestos polihidroxílicos de
alto peso molecular junto con un agente prolongador de ce-
30 dena, por ejemplo, un glicol, con cantidades aproximadamente

equivalentes o un exceso en diisocianato y conformar el producto de reacción después de la granulación bajo calor y presión. Según las proporciones cuantitativas de los reactivos empleados se pueden obtener aquí materiales sintéticos de poliuretano con distintas durezas y distintas elasticidades, donde según aumenta la cantidad de diisocianato y de glicol aumenta la dureza y, a la inversa, a menores cantidades de diisocianato y de glicol disminuye la dureza. De esta manera se forman materiales sintéticos reticulados que se pueden elaborar como los termoplastos.

Para obtener productos intermedios confeccionables, que sólo en una segunda etapa se transforman en estado reticulado, se puede hacer reaccionar la mezcla a emplear según la presente invención de los compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular en mezcla con un agente prolongador de cadena con una cantidad más reducida de un diisocianato a la calculada sobre la suma de los grupos finales del compuesto polihidroxílico de alto peso molecular y del agente prolongador de cadena. De esta manera se obtienen productos laminables, almacenables, que más adelante mediante mezcla con ulterior diisocianato (por ejemplo, de toluendiisocianato dímero) se pueden transformar al estado reticulado.

Estos productos laminables, almacenables, se pueden reticular, también al emplear diisocianatos adecuados, tales como 4,4'-difenilmetandiisocianato, con peróxidos, al emplear agentes prolongadores de cadena insaturados adecuados con azufre o con formaldehído.

Los poliuretanos segmentados, esencialmente lineales, se forman por reacción de productos de adición previo

de NCO con cantidades aproximadamente equivalentes de agentes prolongadores de cadena NH-funcionales, por ejemplo, diaminas, hidrazina, dihidrazidas, en disolventes altamente polares, por ejemplo, conteniendo grupos amida o grupos sulfóxido, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida o sulfóxido dimetílico. Las soluciones de poliuretano obtenidas se pueden emplear, bajo eliminación del disolvente por evaporación o coagulación para la obtención de hilos altamente elásticos, recubrimientos o revestimientos microporosos y, en caso dado, reticular mediante aditivos de agentes reticuladores, tales como compuestos de polimetilol.

Los productos del procedimiento se pueden emplear, por ejemplo, en el sector de la construcción de máquinas como material de empaquetadura, como cadenas de accionamiento o ruedas dentadas, además en la construcción de vehículos, en la industria textil para la fabricación de tejidos así como material para hacer suelas o recubrimientos.

Ensayo comparativo

1000 g de un hidroxilpoliéster, obtenido por esterificación térmica de ácido adípico y etilenglicol con el índice OH 57 se agitan a 126°C con 180 g de 1,5-naftilendisocianato. Después de 11 minutos bajo vacío se introducen en la fusión líquida 20 g de butandiol-(1,4) y la mezcla se introduce en moldes encerados. Después de 24 horas a 105°C se obtienen cuerpos conformados, que tienen las propiedades indicadas en la tabla.

Ejemplo 1

900 g del poliéster descrito en el ensayo comparativo se elaboran después de mezclar con 100 g de un hexar-

5 diol-(1,6)-policarbonato del índice OH 60, obtenido por reacción de 1,6-hexandiol y difenilcarbonato bajo separación por destilación del fenol, análogo al ensayo comparativo al correspondiente elastómero. Las propiedades se indican en la tabla bajo 1.

Ejemplo 2

700 g de poliéster según el ensayo comparativo y 300 g de policarbonato según el ejemplo 1 se elaboran como descrito indicándose los resultados en la tabla bajo 2.

10 Ejemplo 3

En cada caso 500 g de poliéster de ácido adípico se elaboran según el ensayo comparativo, y policarbonato según el ejemplo 1, se elaboran como descrito al elastómero. Los resultados figuran en la tabla bajo 3.

	Ensayo compa- rativo	1	2	3
15 Resistencia a la tracción kg/cm ² , según DIN 53504	320	315	305	325
20 Alargamiento a la rotura %, según DIN 53504	610	615	600	580
Elasticidad al impacto %, según DIN 53512	46	47	47	48
Abrasión, mm ³ , según DIN 53516	35	34	30	32
25 Resistencia a la tracción kg/cm ² , después de almacenar a 70°C en agua durante				
14 días	180	260	270	290
28 días	40	140	210	240
30 42 días	destruido	50	130	160

Ejemplo 4

5 Se prepara una mezcla compuesta de 500 g de poliéster constituido de neopentilglicol-hexandiol-(1,6) y ácido adípico, del índice OH 68,4, y 500 g de hexandiol-(1,6)-policarbonato, índice OH 56.

10 En 200 g de esta mezcla anhídrido (índice OH 61,5) del punto de plastificación 43 a 44°C se introducen a 130°C, bajo agitación, 82,5 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Después de 20 minutos se introducen y agitan a la misma temperatura 18 g de butandiol-(1,4) en la fusión y la mezcla homogénea se vierte en moldes. Después de unos 20 minutos ha solidificado la mezcla. Esta se desmoldea y los cuerpos conformados se calientan durante 20 a 24 horas a 100°C. Se ha formado un poliuretano elástico que tiene las siguientes propiedades mecánicas:

15

		Después de envejecer por hidrólisis durante 14 días a 70°, con una humedad relativa del aire del 95 %
20	Resistencia a la tracción, kg/cm ² ...	310 273
	Alargamiento, %	428 405
25	Alargamiento permanente	19 18
	Carga a un 300 %	
	Alargamiento	154 124
	Dureza Shore A	88 86
	Elasticidad	34 41
30	Estructura	48 36

Ejemplo 5

Se prepara una mezcla compuesta de 500 g de un poliéster de ácido neopentilglicol-adípico, índice OH 56, y 500 g de un hexandiol-(1,6)-policarbonato, índice OH 56.

5 Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 4 se hacen reaccionar 200 g de esta mezcla con 80 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 10 g de butandiol-(1,4).

Se forma un elastómero con las siguientes propiedades mecánicas:

		Envejecimiento por hidrólisis después de 14 días a 70° con una humedad relativa del aire del 95 %
10		
15		
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	297 267
	Alargamiento, %	377 387
20	Alargamiento permanente	14 14
	Carga a un 300%	
	Alargamiento	171 138
	Dureza Shore A	84 81
	Elasticidad	21 28
25	Estructura	27 24

Ejemplo 6

100 g de un poliéster de hidroxilo de hexandiol-(1,6), 2,2-dimetilpropandiol-(1,3) (proporción molar 65:35) y ácido adípico del peso molecular 1660, se mezclan con 47,0 g de un policarbonato hidroxílico de hexandiol-(1,6), 1-(3-

hidroxietoxi)-hexanol-(6) (proporción molar 10:3) del peso molecular 1820 y se calienta para su deshidratación a 110°C/12 Torr. La mezcla de ambos compuestos polihidroxílicos se calienta durante 60 minutos con 47,0 g de 4,4'-difeni-
5 tandiisocianato a 100°C. La fusión de producto de adición previo de NCO se disuelve en 140 g de dioxano, el contenido en NCO de esta solución asciende a un 1,57 %. En la solución de 4,55 g de carbodihidrazida en 370 g de dimetilformamida se vierten a 50°C 250 g de la solución de producto de adición
10 previo de NCO; se obtiene una solución viscosa con un contenido en sólidos del 23,4 %.

La solución altamente viscosa se vierte sobre placas de vidrio para formar láminas, de las que el disolvente se evapora a 100°C en el transcurso de 1 1/2 horas.

15 Las láminas elásticas poseen las siguientes propiedades:

Espesor (mm).....	0,13
Resistencia al rasgado (kg/cm ²), referido a la sección original.....	713
20 Alargamiento (%).....	590
Resistencia a la rotura (kg/cm ²), referido a la sección de rotura.....	4900
Módulo [20 %] (kg/cm ²).....	23
Módulo [300 %] (kg/cm ²).....	145
25 Resistencia al ulterior rasgado según Graves (kg/cm ²)	37
Microdureza.....	61

La solución se hila en un aparato de hilado en húmedo a hilos elásticos (tobera: 20 agujeros, diámetro de los agujeros: 0,12 mm, temperatura del baño de precipitación
30 acuoso: 85°C, velocidad de hilado 10 m/Min).

Para la comprobación hidrolítica se calientan los

hilos durante 4 horas o bien durante 16 horas en una flota de lavado que contiene sosa y jabón (2 g/l y 5 g/l) a 90°C.

	Hilos	Hidrólisis durante horas		
		0	4	16
5	Título (den).....	120	123	119
	Resistencia al rasgado (g/den) referido al título original..	0,70	0,73	0,61
	Alargamiento (%).....	550	635	650
10	Resistencia al rasgado (g/den) referido al título de rotura.	4,6	5,4	4,6
	Módulo [300 %] (mg/den).....	134	129	122
	Módulo [150 %] (mg/den).....	21	21	19
	Alargamiento permanente (%)..	15	16	14

15 La resistencia al rasgado de un hilo obtenido sin la adición de policarbonato ha disminuido en comparación después de una hidrólisis de 16 horas a 0,4 - 0,45 g/den.

Ejemplo 7

20 100 g del poliéster descrito en el ejemplo 6 de hexandiol-(1,6), 2,2-dimetilpropandiol-(1,3) y ácido adípico se mezclan con 51,0 g de un policarbonato de hexandiol-(1,6) del peso molecular 2020 y análogo al ejemplo 6 se hace reaccionar con 35,6 g de 4,4'-dimetilmetandiisocianato. La fusión de producto de adición previo de NCO se recoge en 140 g
25 de clorobenceno. Contenido en NCO 1,45 %.

A una solución de 3,35 g de carbodihidrazida en 400 g de dimetilformamida se vierte a 50°C 250 g de la solución de producto de adición previo de NCO bajo buena agitación. La viscosidad de la solución se aumenta considerable-

amente mediante adición de 4 cc de una solución al 10 % de hexandiisocianato-(1,6) en dioxano en el transcurso de 2 horas.

El hilado de la solución se efectúa análogo a la forma descrita en el ejemplo 6.

	Hilos	Hidrólisis durante horas		
		0	4	16
10	Título (den).....	159	156	161
	Resistencia al rasgado (g/den) referido al título original...	0,59	0,66	0,56
	Alargamiento (%).....	505	545	605
15	Resistencia al rasgado (g/den) referido al título de rotura..	3,6	4,3	3,9
	Módulo [300 %] (mg/den).....	137	129	115
	Módulo [150 %] (mg/den).....	20	20	18
	Alargamiento permanente (%)...	18	18	19

Ejemplo 8

20 200 g de una mezcla de un hidroxilpoliéster de hexandiol-(1,6), 2,2-dimetilpropandiol-(1,3) y ácido adípico, del peso molecular 1640, y un hidroxilpolicarbonato de hexandiol-(1,6) del peso molecular 2020 en proporción en peso 1:1 se calientan con 46,8 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato durante 60 minutos a 100°C. La fusión se recoge en 200 g de dioxano, contenido NCO: 1,52 %. A una solución de 7,04 g de carbodihidrazida en 60 g de dimetilformamida se vierten a 50°C 400 g de la solución de producto de adición previo de NCO.

30 La solución viscosa se conforma a hilos y láminas

en la forma descrita en el ejemplo 6.

Lámina

	Espesor (mm).....	0,13
5	Resistencia al rasgado (kg/cm^2), referido a la sección de partida.....	750
	Alargamiento (%).....	540
	Resistencia al rasgado (kg/cm^2), referido a la sección de rotura.....	4800
	Módulo $\sqrt{20\%}$ (kg/cm^2).....	21
10	Módulo $\sqrt{300\%}$ (kg/cm^2).....	167
	Ulterior resistencia al rasgado según Graves (kg/cm^2).....	67
	Microdureza.....	60

15	Hilos	Hidrólisis durante horas		
		0	4	16
	Título (den).....	158	159	163
20	Resistencia al rasgado (g/den) referido al título original.....	0,70	0,72	0,72
	Alargamiento (%).....	490	540	560
	Resistencia al rasgado (g/den) referido al título de rotura.....	4,2	4,7	4,1
	Módulo $\sqrt{300\%}$ (mg/den).....	152	142	127
25	Módulo $\sqrt{150\%}$ (mg/den).....	18	18	16
	Alargamiento permanente (%).....	17	17	19

Ejemplo 9

100 g de un poliéster de 2,2-dimetilpropanoicla-
 (1,3) y ácido adípico del peso molecular 2600, y 100 g de
 un policarbonato de hexandiol-(1,6) del peso molecular 1840
 se calientan con 42,8 g de 4,4'-difenilmetanditiocianato

5 durante 60 minutos a 100°C. Después de disolver la fusión de producto de adición previo NCO en 200 g de dioxano se halla un contenido en NCO de un 3,35 %. A una solución de 6,26 g de carbodihidrazida en 640 g de dimetilformamida se vierten bajo buena agitación 400 g de esta solución de producto de adición previo de NCO.

La solución viscosa se conforma a láminas e hilos como descrito en el ejemplo 6.

Lámina

10	Espesor (mm).....	0,15
	Resistencia al rasgado (kg/cm ²), referido a la sección de partida.....	670
	Alargamiento (%).....	590
15	Resistencia al rasgado (kg/cm ²), referido a la sección de rotura.....	4620
	Módulo [20 %] (kg/cm ²).....	21
	Módulo [300 %] (kg/cm ²).....	149
	Ulterior resistencia al rasgado según Graves (kg/cm ²).....	40
20	Microdureza.....	57

	Hilos	Hidrólisis durante horas		
		0	4	16
	Título (den).....	156	158	153
25	Resistencia al rasgado (g/den) referido al título original.....	0,69	0,68	0,57
	Alargamiento (%).....	520	570	620
30	Resistencia al rasgado (g/den) referido al título de rotura.....	4,3	4,6	4,1
	Módulo [300 %] (mg/den).....	131	125	113
	Módulo [150 %] (mg/den).....	19	17	14
	Alargamiento permanente (%).....	16	19	22

Ejemplo 10

a) Ensayo comparativo sin policarbonato

100 g de un hidroxilpoliéster de etilenglicol, butandiol-(1,4) (proporción molar 1:1) y ácido adípico del peso molecular 2000, se calientan con 21,4 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato durante 60 minutos a 100°C. Después de disolver la fusión de producto de adición previo de NCO en 100 g de dioxano se obtiene un contenido en NCO de un 1,21 %.

En una solución de 2,81 g de carbodihidrazida en 225 g de dimetilformamida se vierten bajo buena agitación 200 g de esta solución de producto de adición previo de NCO. La solución altamente viscosa al 26,2 % se conforma a láminas e hilos en la forma descrita en el ejemplo 6.

	Hilos	Hidrólisis durante horas		
		0	4	16
Título (den).....	154		143	
Resistencia al rasgado (g/den) referido al título original.....	0,42		0,20	no
Alargamiento (%).....	690		715	se
Resistencia al rasgado (g/den) referido al título de rotura....	3,4		1,7	puer
Módulo [300 %] (mg/den).....	76		58	de
Módulo [150 %] (mg/den).....	17		11	me-
Alargamiento permanente (%).....	16		20	dir

b) 100 g del poliéster descrito bajo a) se mezclan con 43,5 g del policarbonato descrito en el ejemplo 7. La mezcla de los compuestos de polihidroxiolo con 30,4 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato se calienta durante 60 minutos a 100°C. El contenido en NCO después de disolver la fusión en 140 g

de dioxano es de 1,35 %.

A una solución de 3,90 g de carbodihidrazida en 350 g de dimetilformamida se vierte bajo buena agitación a 250 g de la solución de producto de adición previo de NCO. La viscosidad de la solución al 25,1 % se aumenta mediante la adición de 6 cc de una solución al 10 % de hexandiisocianato-(1,6) en dioxano. La solución altamente viscosa se conforma a láminas e hilos en la forma descrita en el ejemplo 6.

	Hilos	Hidrólisis durante horas		
		0	4	16
Título (den).....	143	142	126	
Resistencia al rasgado (g/den) referido al título original.....	0,66	0,47	0,13	
Alargamiento (%).....	580	610	470	
Resistencia al rasgado (g/den) referido al título de rotura....	4,5	3,4	0,7	
Módulo [300 %] (mg/den).....	156	117	75	
Módulo [150 %] (mg/den).....	21	16	9	
Alargamiento permanente.....	14	16	42	

Informe de ensayos

1. Según las instrucciones del ejemplo a) de la publicación alemana DAS 1 221 796 se preparó un poliéster de 2336 g de ácido adípico 1699 g de hexandiol-(1,6), 525,6 g de 2-etilhexandiol-(1,3).

Punto de plastificación: 35°C, índice OH 56, índice de aci-

dez 1,2.

	a) sin envejecer	b) envejecido a 70°C en agua durante 14 días
5 Resistencia.....	153 kg/cm ²	98 kg/cm ²
Alargamiento.....	610 %	740 %
Alargamiento permanente..	86 %	94 %
10 Carga 300 %.....	55 %	92 %
Dureza Shore A.....	72	71

15 200 g de este poliéster se hacen reaccionar según el procedimiento de colada en sí conocido con 80 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato y a continuación con 18 g de 1,4-butandiol y se cuele a placas. Se obtuvieron los siguientes valores materiales.

20 2.200 g de una mezcla compuesta de 10 % en peso de hexandiol-1,6-policarbonato (índice OH 56), 90 % en peso de polietilenglicoladipato (índice OH 56, índice de acidez 0,5), se hacen reaccionar según el procedimiento de colada conocido con 80 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato y a continuación con 18 g de 1,4-butandiol y se cuele a placas. Se obtuvieron los siguientes valores materiales:

	a) sin envejecer	b) envejecido a 70°C en agua durante 14 días
5		
Resistencia.....	350 kg/cm ²	238 kg/cm ²
Alargamiento.....	630 %	650 %
Alargamiento permanente...	35 %	46 %
Carga 300 %.....	69 %	66 %
10 Dureza Shore A.....	78	75

NOTA .-

15 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

20 1.- Procedimiento para la obtención de poliuretano-
s elastómeros a partir de compuestos polihidroxílicos li-
neales de alto peso molecular, diisocianatos y compuestos
de bajo peso molecular, conteniendo como mínimo dos átomos
de hidrógeno, que reaccionan con los isocianatos, caracteri-
zados porque como compuestos hidroxílicos lineales de alto
25 peso molecular se hacen reaccionar mezclas de poliésteres
de mayor peso molecular, que llevan dos grupos hidroxilo,
con policarbonato que lleva grupos hidroxilo y obtenido por
reacción de hexandiol-(1,6) con difenilcarbonato, ascendien-
do la proporción en hexandiol-(1,6)-policarbonato como míni-
mo a un 10 % en peso y como máximo a un 50 % en peso, refe-
30 rido a los compuestos polihidroxílicos en total.

2.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos elastómeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 MAR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GONZALEZ ARANDA Y FERRER
Ingenieros de la Gran Industria

