



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	452613		
		22	FECHA DE PUBLICACION		
			22 OCT. 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO	3	1	República Federal Alemana
		P 25 47 866.4	10	2	República Federal Alemana
			1	1	República Federal Alemana

3. COPIA

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

63 TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS DE POLIURETANOS

70 SOLICITANTE (S)  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)  
Dr.KARL HEINZ ILLERS., Dr.HERBERT STUTZ

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
GOMEZ-ACEBO Y MODET.

28 OCT. 1977

POOR  
QUALITY

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano resistentes al calor a partir de los componentes de partida en si conocidos, haciendo reaccionar un poliaducto que presenta grupos isocianato en la posición final y que se prepara a partir de un compuesto polihidroxilo preponderantemente lineal y un diisocianato con grupos NCO relativamente inertes o con grupos isocianato de diferente reactividad, con un diisocianato aromático de composición simétrica y un agente alargador de cadena.

Los elastómeros de poliuretano a base de compuestos de polihidroxilo de peso molecular más elevado, diisocianatos y agentes alargadores de cadena de bajo peso molecular están caracterizados según el estado de la técnica por tener propiedades equilibradas y se han acreditado en forma excelente en numerosos campos de aplicación.

No obstante las ventajas en lo tocante a sus <sup>es</sup>solidades mecánicas y su comportamiento al desgaste, los elastómeros de poliuretano conocidos del estado de la técnica presentan graves defectos que limitan considerablemente su empleo. Se trata sobre todo de su resistencia térmica insatisfactoria que produce un reblandecimiento prematuro y con ello un fallo de las piezas sometidas a un esfuerzo elevado. Esta

resistencia térmica insatisfactoria de los materiales conocidos se manifiesta en que las piezas sometidas a un esfuerzo dinámico, tales como p.ej. ruedas, rodillos o neumáticos sometidos a un elevado esfuerzo ya comienzan a pegarse a temperaturas de 50 a 80°C, por lo que pierden sus buenas propiedades y se destruyen. Dicha propiedad de material ha limitado considerablemente la introducción de los elastómeros de poliuretano en campos donde el material está sometido a un elevado esfuerzo mecánico que va unido con un esfuerzo térmico.

Hasta la fecha solamente es posible obtener elastómeros de poliuretano de estabilidad térmica mejorada cuando se emplean sustancias de partida muy costosas y difíciles de preparar, tales como el naftaleno-1,5-diisocianato, o sustancias fisiológicamente peligrosas, tales como la metilen-bis(2-cloroanilina).

Por tales motivos, la industria está sumamente interesada en desarrollar elastómeros de poliuretano que ya no presentan estos inconvenientes y que poseen un margen de aplicación más amplio.

El cometido de la presente invención consistió en preparar elastómeros de poliuretano de elevada resistencia térmica

y buenas propiedades mecánicas a partir de materiales de partida baratos y técnicamente fáciles de obtener.

Se ha encontrado sorprendentemente que elastómeros de poliuretano resistentes al calor se pueden obtener a partir

5 de compuestos polihidroxi preponderantemente lineales y de elevado peso molecular, poliisocianatos, agentes alargadores de cadena y en caso dado catalizadores y aditivos, haciendo reaccionar el compuesto de polihidroxi preponderantemente lineal y de elevado peso molecular con una cantidad tal de un diisocianato alifático, cicloalifático, alifático-aromático y estéricamente impedido ó 4,4'-difenílmetano-diisocianato que la relación de los grupos OH:NCO equivalga a 1:1,10 hasta 2 y haciendo reaccionar, a continuación, el poliaducto obtenido que presenta grupos isocianato en la posición final con un diisocianato aromático

10 de composición simétrica y un diol como agente alargador de cadena con la condición de que la relación del número de grupos isocianato al número total de todos los átomos de hidrógeno reaccionables con isocianato esté comprendida

15 entre 1,2 y 0,9:1.

20

Los elastómeros de poliuretano obtenidos según el procedimiento de la invención tienen la ventaja de que poseen además de las elevadas resistencias mecánicas unos puntos

o bien margenes de reblandecimiento por encima de 150°C, preferentemente entre 150 y 200°C (medido por análisis termodinámica con el aparato auxiliar al Thermal Analyzer 990, de la casa DuPont).

- 5 Para obtener los elastómeros de poliuretano según el procedimiento de la invención son apropiados todos los compuestos de polihidroxiilo, los poliisocianatos y agentes alargadores de cadena de bajo peso molecular conocidos según el estado de la técnica. Lo esencial en este caso y lo que hay que tomar en
- 10 cuenta es que para la reacción con el aducto presentando grupos isocianato en la posición final solamente se pueden utilizar los diisocianatos aromáticos de composición simétrica que forman con el agente alargador de cadena unos di y/o poliuretanos cristalinos o bien cristalizables, mientras que
- 15 los aductos conteniendo isocianatos mismos se pueden preparar a partir de compuestos de polihidroxiilo preponderantemente lineales y de elevado peso molecular y diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-aromáticos, estéricamente impedidos, aromáticos y 4,4'-diisocianato-difenil-
- 20 metano. Para obtener los aductos conteniendo grupos isocianato se emplean junto con el 4,4'-diisocianato-difenilmetano de composición simétrica especialmente aquellos diisocianatos que son relativamente inertes, en comparación con los diisocianatos aromáticos, o grupos isocianato de diferente reactividad.

Como compuestos de polihidroxiolo de elevado peso molecular sean mencionados por ejemplo los poliésteres, amidas de poliéster, poliéteres y/o poliacetales presentando grupos hidroxilo con un peso molecular de entre 800 y 20 000, preferentemente 1 000 y 5 000. Preferentemente se emplean los poliésteres y poliéteres lineales. Los compuestos de polihidroxiolo han de ser preponderantemente lineales, es decir han de tener una composición difuncional en términos de la reacción de isocianato. Los compuestos de polihidroxiolo mencionados se pueden emplear por si solos o en forma de mezclas.

Poliésteres o bien amidas de poliéster conteniendo grupos hidroxilo se pueden preparar por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polivalentes en caso dado bajo adición de aminoalcoholes o diaminas. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración por ejemplo: los ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido azelaico y el ácido sebáico; los ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido ftálico, el ácido isoftálico y el ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden emplearse solos o como mezcla. Para la obtención de los poliésteres puede ser ventajoso en caso dado emplear en lugar de los ácidos carboxílicos los derivados correspondientes, tales como los ésteres de ácido carboxílico

con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alcohólico, los anhídridos o cloruros de ácido carboxílico. Ejemplos de alcoholes polivalentes son los glicoles con 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, tales

5 como etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, decanodiol-1,10, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, propanodiol-1,3, propanodiol-1,2, di y tripropilenglicol. Dependiendo de las propiedades que se desean obtener, los alcoholes pueden emplearse

10 por sí solos o en caso dado mezclados entre sí o con pequeñas cantidades en aminoalcoholes, tales como etilendiamina, 1,4-diamino-butano, piperacina, etanolamina o N-metildietanolamina. Además se prestan los ésteres del ácido carbónico con los dioles mencionados, especialmente aquellos con 4 a 6 átomos

15 de carbono, tales como butanodiol-1,4 y/o hexanodiol-1,6, los productos de condensación de ácidos  $\omega$ -hidroxicarboxílicos, p.ej. el ácido hidroxicaprónico, y preferentemente los productos de polimerización de lactonas cíclicas, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactonas en caso dado sustituidas. Los poli-

20 ésteres o bien amidas de poliéster conteniendo grupos hidroxilo poseen usualmente un peso molecular de 1000 a 5000.

Los poliéteroles apropiados se pueden obtener haciendo reaccionar uno a varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo con una molécula iniciadora

que contiene ligado varios átomos de hidrógeno activos.  
Unos óxidos de alquileo apropiados son p.ej. el óxido  
etilénico, el óxido 1,2-propilénico, la epiclorhidrina, el  
óxido 1,2 y 2,3-butilénico. Los óxidos de alquileo se  
5 pueden emplear por sí solos, sucesivamente y alternando o  
como mezclas.

Como moléculas iniciadoras entran en consideración, por  
ejemplo: agua, aminoalcoholes, tales como N-alquil-dietanol-  
aminas, por ejemplo N-metil-dietanol-amina y dioles, tales  
10 como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-  
1,6. Además son apropiados como poliéteroles los productos  
de polimerización conteniendo grupos hidroxilo del tetra-  
hidrofurano. Los poliéteres conteniendo grupos hidroxilo que  
son preponderantemente lineales lo mismo que los poliésteroles  
15 arriba mencionados, es decir que tienen una constitución di-  
funcional, poseen un peso molecular de 800 a 20 000, prefe-  
rentemente 1000 a 5000. Como poliacetales entran en conside-  
ración sobre todo los formales insolubles en agua, tales como  
el polibutanodiolformal y el polihexanodiolformal.

20 Para la obtención de los aductos presentando grupos isocianato  
en la posición final que usualmente se denominan prepolímeros  
conteniendo grupos isocianato se prestan los diisocianatos ali-  
fáticos, cicloalifáticos, alifático-aromáticos, aromáticos  
estéricamente impedidos y 4,4'-diisocianato-difenilmetano.

Como ejemplos sean mencionados: los diisocianatos alifáticos, tales como el etilendiisocianato, el butano-diisocianato, el decano-diisocianato, el 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexametilen-diisocianato y preferentemente el 1,6-hexametilen-diisocianato; los diisocianatos cicloalifáticos, tales como el 1,4 y 1,3-ciclohexanodiisocianato, el 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforon-diisocianato) y el 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano; los diisocianatos alifático-aromáticos, tales como el 1-(4-isocianatofenil)-2-isocianatoetano y el 4,4'-diisocianatofenil-ciclohexil-metano; y los diisocianatos aromáticos estéricamente inhibidos, tales como el 2,4-difenilmetano-diisocianato y los 2,4-toluileno-diisocianatos. Además del 4,4'-diisocianato-difenilmetano se obtienen resultados especialmente favorables cuando se utilizan diisocianatos con grupos isocianato de diferente reactividad como la serie alifático-aromática. Por lo tanto, se prefiere emplear el 4,4'-diisocianatofenil-ciclohexil-metano y especialmente el 2,4-toluileno-diisocianato y el 4,4'-diisocianato-difenilmetano.

Como ya se mencionó, la característica de la invención reside en hacer reaccionar los aductos presentando grupo isocianato en la posición final con aquellos diisocianatos aromáticos de constitución simétrica que forman con el agente alargador de cadena unos di y/o poliuretanos cristalinos o cristalizables. Tales diisocianatos aromáticos han de presentar una estructura

simétrica. Se han acreditado los diisocianatos aromáticos, tales como el 1,4-fenilen-diisocianato, el 1,5-naftilen-diisocianato, y preferentemente el 4,4'-diisocianato-difenilmetano que proporciona unos elastómeros de poliuretano con  
5 propiedades mecánicas especialmente favorables y de elevada resistencia térmica.

Como agentes alargadores de cadena entran en consideración los dioles con 2 a 6 átomos de carbono y especialmente aquellos con un número par de átomos de carbono y los ésteres del ácido  
10 tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono. Sean mencionados por ejemplo el di-(etilenglicol)-tereftalato y el di-(1,4-butanodiol)-tereftalato. Preferentemente se emplea el etilenglicol, el butanodiol-1,4 y el hexanodiol-1,6, siendo especialmente favorable el butanodiol-1,4. En caso de desear  
15 preparar según el procedimiento de la invención elastómeros de poliuretano celulares se puede emplear agua como agente alargador de cadena.

Para obtener los poliaductos presentando grupos isocianato en la posición final se hacen reaccionar los compuestos de  
20 polihidroxilo de elevado peso molecular con los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-aromáticos, aromáticos, estéricamente impedidos mencionados ó el 4,4'-diisocianato-difenilmetano en una cantidad tal que la relación de los

grupos OH:NCO ascienda a 1:1,10 hasta 2, preferentemente 1:1,15 hasta 1,8 y especialmente 1:1,15 hasta 1,3.

A continuación se hacen reaccionar dichos aductos con los diisocianatos aromáticos de composición simétrica y con el agente  
5 te alargador de cadena. Lo esencial en este caso es que para obtener elastómeros de poliuretano con las propiedades excelentes mencionadas, la relación ponderal del aducto presentando grupos isocianato a la suma de los diisocianatos aromáticos, simétricos y el diol como agente alargador de  
10 cadena ascienda a 65:35 hasta 95:5, preferentemente 65:35 hasta 90:10 y la relación entre el número de grupos isocianato y el número total de todos los átomos de hidrógeno que reaccionan con isocianato esté comprendida entre aprox. 0,9 hasta 1,2:1. Cuando la relación entre el número de grupos  
15 isocianato y el número total de todos los átomos de hidrógeno reaccionables con isocianato se encuentra entre 1,0 y 1,2, prefiriéndose en particular el margen entre 1,0 y 1,1, se obtienen elastómeros de poliuretano al menos parcialmente reticulados. Eligiendo, sin embargo, una relación de NCO:OH  
20 inferior a 1, a saber entre 0,9 y 1,0, se obtienen elastómeros de poliuretano termoplásticos moldeables.

Para obtener los elastómeros de poliuretano según la invención se hacen reaccionar los componentes de partida a

temperaturas de 80°C hasta 220°C, preferentemente de 100 a 150°C. Convenientemente se procederá de la siguiente manera: El compuesto de polihidroxilo de elevado peso molecular se deshidrata en forma usual agitando a temperatura más elevada y bajo presión reducida y se hace reaccionar bajo 5 condiciones de reacción anhidras con la cantidad establecida de un diisocianato alifático, cicloalifático, alifático-aromático, aromático, estéricamente impedido ó un 4,4'-diisocianato-difenilmetano dando un aducto con grupos isocianato en 10 la posición final. En ésta etapa de reacción se empleará convenientemente una cantidad tal de diisocianato que la fusión de aducto no presente cantidades en diisocianato libre dignos de mencionar. Terminada la reacción se diluye el aducto conteniendo grupos isocianato con el diisocianato aromático, simétrico - por lo general se trata aquí de la cantidad principal - 15 y se introduce removiendo en la fusión del agente alargador de cadena. Despues de eliminar los gases disueltos se vierte la fusión de poliuretano en moldes y se solidifica. La solidificación de las piezas de moldeo hasta obtener el producto 20 final se realiza por templado a temperaturas de 100 a 200°C, preferentemente de 100 a 150°C.

Naturalmente se puede adicionar a la mezcla de reacción todas las sustancias auxiliares y adicionales acostumbradas, tales como catalizadores, retardadores, colorantes, pigmentos, cargas

orgánicas o minerales, agentes protectores al envejecimiento o a la hidrólisis.

Los poliuretanos obtenidos según la invención se destacan por tener una excelente resistencia térmica, por lo que son especialmente apropiados para aquellas piezas que están sometidas a un elevado esfuerzo térmico, como por ejemplo rodillos, neumáticos, tapas protectoras contra polvo en motores y engranajes, juntas etc. Los productos se pueden utilizar tanto en forma compacta como celular.

10 Las partes indicadas en los ejemplos se refieren al peso.

Ejemplo 1

311,7 partes de un poliéster comercial a partir de ácido adípico y etilenglicol con un número OH de 54 se deshidratan en un matrás agitador provisto de termómetro y conexión de vacío por una hora a 100°C y 15 mm de Hg. A la fusión de este poliéster se agrega bajo agitación 50 partes de 4,4'-diisocianato-difenilmetano y se hace reaccionar durante 30 minutos a 80°C. A continuación, se agregan otras 43,75 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato y la fusión de este prepolímero se libra de los gases disueltos por evacuación. Luego se añaden 18,66 partes de butanodiol-1,4 y 0,05 partes de acetilacetona, la mezcla se homogeneiza y se desgasifica una vez brevemente.

La fusión exenta de burbujas, vertible se vierte luego en moldes y se temple ulteriormente por 24 horas a 120°C.

El comportamiento reblandecedor de este elastómero se ensaya por análisis termo-mecánica con un aparato auxiliar al Thermal Analyzer 990 de la casa DuPont. En este análisis se carga una probeta con un determinado peso y se calienta continuamente. El reblandecimiento de la probeta se midió a base de la penetración de un punzón. Como palpador se utiliza un punzón con un diámetro de 2,54 mm. El peso con que se carga el punzón asciende a 100 g, la velocidad de calentamiento a 5°C/min. La probeta fue 5 mm de gruesa.

La medición demuestra un alargamiento lineal de la probeta entre la temperatura de transición vítrea de la fase blanda y la fusión de la fase dura cristalina. El punto de reblandecimiento de esta probeta que marca el comienzo de la fusión de la fase dura asciende a 130°C. No existen procesos de reblandecimiento a temperaturas más bajas.

#### Ejemplo comparativo

Procediendo según las indicaciones del ejemplo 1, pero agregando de una vez la cantidad total de 4,4'-difencilmetano-diisocianato al poliéster conteniendo grupos hidroxilo, se obtiene un elastómero de poliuretano cuyo ensayo termoquímico da un intervalo de reblandecimiento de entre 50 y 80°C y un punto de reblandecimiento definitivo a 140°C.

Por lo tanto, mediante el procedimiento de obtención conforme a la invención fue posible preparar con los mismos componentes de partida un elastómero de poliuretano con una estabilidad térmica más de 100°C mejorada.

Ejemplo 2

- 5 Procediendo análogamente a las indicaciones del ejemplo 1, pero empleando junto con las 311,7 partes de poliéster conteniendo grupos hidroxilo y 50,0 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato en la segunda adición de diisocianato unas 32,5 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato y 14,80
- 10 partes de butanodiol-1,4 se obtiene un elastómero de poliuretano con una dureza de 77 Shore A.

Ensayando el material termomecánicamente se determina un comienzo de reblandecimiento a 185°C sin que se presenten otros intervalos de reblandecimiento a temperaturas más bajas.

Ejemplo 3

- 15 311,7 partes de un poliéster conteniendo grupos hidroxilo a partir de ácido adípico y etilenglicol con un número de hidroxilo de 54 se hace reaccionar análogamente al ejemplo 1 primero con 50 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato dando un prepolímero conteniendo grupos isocianato y luego

con 73,25 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato y 28,96 partes de butanodiol-1,4 dando un elastómero de poliuretano. El producto posee una dureza de 88 Shore A.

5 En el ensayo termomecánico se determina solamente un intervalo de reblandecimiento que comienza a 180°C. No se observan otros procesos de reblandecimiento a temperaturas más bajas.

Ejemplo comparativo

10 Procediendo análogamente al ejemplo 3, adicionando sin embargo de una vez toda la cantidad de 4,4'-difenilmetano-diisocianato al poliéster conteniendo grupos hidroxilo, se obtiene un elastómero de poliuretano con una dureza de 86 Shore A cuyo ensayo termomecánico da un primero intervalo de reblandecimiento entre 70 y 90°C y un comienzo de reblandecimiento definitivo a 170°C.

Ejemplo 4

15 Procediendo análogamente al ejemplo 1, pero empleando junto con las 311,7 partes de poliéster conteniendo grupos hidroxilo y 75 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato en la segunda adición de diisocianato unas 48,75 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato y 28,96 partes de butanodiol-1,4, se  
20 obtiene un elastómero de poliuretano con un comienzo de reblandecimiento a 170°C. No se observan otros procesos de reblandecimiento a temperaturas más bajas.

Ejemplo 5

311,7 partes de un poliéster a partir de etilenglicol y ácido adípico con un número OH de 54 se deshidratan en un matríz agitador con termómetro y conexión de vacío por 1 hora a 100°C y 15 mm de Hg. A continuación, se agregan 40,3 partes de hexametilendiisocianato y se agitan por 1 hora a 100°C. En la fusión de este prepolímero se introducen bajo agitación primero 63,75 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato y se eliminan las burbujas de aire de la mezcla de reacción por evacuación. Luego se introducen a 80°C 28,90 partes de butanodiol, se homogeneizan, se introduce la fusión vertible en moldes y se post-templan durante 1 hora a 100°C.

El producto posee los siguientes datos característicos:

resistencia a la rotura (norma DIN 53 504)	457 kp/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	688 %
resistencia al crecimiento de desgarres (norma DIN 53 515)	72 kp/cm <sup>2</sup>

El ensayo termoanalítico diferencial del material da una temperatura de transición vitrea de -36°C.

La medición mostró un alargamiento lineal de la probeta entre la temperatura de transición vitrea de la fase blanda y

la fusión de la fase dura cristalina que comienza a 170-175°C. No existen otros procesos de reblandecimiento a temperaturas más bajas.

Ejemplo 6

311,7 partes del poliéster descrito en el ejemplo 5 se des-  
5 hidratan y se hacen reaccionar con 47,0 partes de toluendiisocia-  
nato (relación isomérica: 2,4-/2,6-TDI= 80/20) durante 30 min.  
a 90°C. A continuación se añaden análogamente al ejemplo 5  
unas 56,4 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato, 29,0  
partes de butanodiol y 0,1 partes de acetilacetona, se vierte  
10 la fusión en moldes y se temple por 24 horas a 120°C.

El elastómero resultante tuvo los siguientes datos caracte-  
rísticos:

Dureza Shore A	68
resistencia a la rotura (DIN 53 504)	465 kp/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	580%
resistencia al crecimiento de desgarres (DIN 53 515)	23 kp/cm <sup>2</sup>

Ensayando el material termomecánicamente se presenta un  
alargamiento lineal de la probeta entre la temperatura  
15 de transición vítrea de la fase blanda y la fusión de la  
fase dura cristalina. El comienzo de reblandecimiento de  
la probeta está a 170°C.

Ejemplo 7

Procediendo análogamente al ejemplo 6 pero empleando 49,65 partes de 2,4-toluendiisocianato y 52,6 partes de difenilmetano-diisocianato se obtiene un poliuretano con los siguientes datos característicos:

dureza Shore A	62
resistencia a la rotura (DIN 53 504)	408 kp/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	605%
resistencia al crecimiento de desgarres (DIN 53 515)	20 kp/cm <sup>2</sup>

- 5 El ensayo termomecánico del comportamiento de reblandecimiento muestra un alargamiento lineal de la probeta entre la temperatura de transición vítrea de la fase blanda y la fusión de la fase dura cristalina sin que hayan procesos de reblandecimiento intermedios. El comienzo de reblandecimiento
- 10 de la prueba asciende a 160°C.

Ejemplo 8

- Se repite el ensayo del ejemplo 6 empleando 300 partes de un politetrahidrofurano comercial con un número de OH de 56 (Polymeg 200 de la casa Quaker Oats), 36,6 partes de toluendiisocianato en la relación isómera de 2,4/2,6 de
- 15 80:20, 74,2 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato y 30,0 partes de butanodiol-1,4. El material tiene una dureza

de 73 Shore A.

En el ensayo termomecánico del comportamiento de reblandecimiento se determina un comienzo de reblandecimiento que se manifiesta en la fusión de la fase dura, cristalina a 100°C. Aparte de la temperatura de transición vítrea de la fase blanda no existen otros fenómenos de fusión o reblandecimiento.

5

#### Ejemplo 9

Se repite el ensayo del ejemplo 6 empleando 350 partes de una policaprolactona con un número OH de 26, 21,6 partes de toluendiisocianato en la relación isómera de 2,4/2,6 de 80:20, 86,9 partes de 4,4'-difenilmetano-diisocianato y 33,0 partes de butanodiol.

10

Ensayando el comportamiento de reblandecimiento se determina el comienzo de reblandecimiento de la prueba a 170°C. No hay otros procesos de reblandecimiento a temperaturas más bajas.

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.

15

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de elastómeros de poli-  
uretanos resistentes al calor a partir de compuestos polihidroxilo preponderantemente lineales y de elevado peso molecular, poliisocianatos, agentes alargadores de cadena y en  
5 caso dado catalizadores y aditivos, caracterizado porque  
se hace reaccionar el compuesto de polihidroxilo preponderantemente lineal y de elevado peso molecular con una cantidad tal de un diisocianato alifático, cicloalifático, alifático-aromático y estéricamente impedido ó 4,4'-difenil-  
10 metano-diisocianato que la relación de los grupos OH:NCO  
equivale a 1:1,10 hasta 2 y se transforma, a continuación,  
el poliaducto obtenido que presenta grupos isocianato en la  
posición final con un diisocianato aromático de composición  
simétrica y un diol como agente alargador de cadena, con la  
15 condición de que la relación del número de grupos isocianato  
al número total de todos los átomos de hidrógeno reaccionables  
con isocianato esté comprendida entre 1,2 y 0,9:1.
  
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  
la relación ponderal entre el aducto presentando grupos isocianato en la posición final y la suma de diisocianato aromático de constitución simétrica y el diol como agente alargador de cadena está comprendida entre 65:35 y 95:5.  
20

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para obtener el aducto presentando grupos isocianato en la posición final se emplea como diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-aromáticos y estéricamente impedidos el 1,4-butano-  
5 diisocianato, el 1,6-hexanodiisocianato, el ciclohexano-diisocianato, el isoforon-diisocianato, el bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, el 4,4'-diisocianatofenilciclohexilmetano, el 1-(4-isocianatofenil)-2-isodianoetano y el 2,4-toluiden-diisocianato.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para obtener el aducto presentando grupos isocianato en la posición final se emplea el 4,4'-difenilmetano-diisocianato.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diisocianato aromático de composición simétrica se emplea  
15 el 4,4'-difenilmetano-diisocianato.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes alargadores de cadena se emplean díoles lineales con un número par de átomos de carbono de entre 2 y 6 que forman un di y/o poliuretano cristalino o cristalizable con el di-  
20 isocianato aromático de composición simétrica.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente alargador de cadena se emplea el etilenglicol, el

butanodiol-1,4 y el hexanodiol-1,6.

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

5 Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 SET. 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ARISO Y PASCUAL  
p. p. Firmado: J. Gomez Ariso

