

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	458968	10	A 1
		21	21 MAY 1977		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

### PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 22 951.6	21.5.76	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERPOS CONFORMADOS ELASTICOS		
20 DIC. 1977		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Christian Weber, Hermann Schäfer.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento de una sola etapa para la producción de cuerpos conformados elásticos con una capa superficial cerrada mediante la técnica de colada por inyección reactiva, donde se emplean sistemas altamente reactivos de poliisocianatos, compuestos polihidro-  
5 xílicos de alto peso molecular y poliaminas.

La producción de cuerpos conformados con una capa superficial cerrada por el procedimiento de poliadición de iso-  
cianato es, en principio, conocida. Se efectúa, por ejemplo,  
10 mediante introducción en un molde de una mezcla reactiva y, en caso dado, también espumable, a base de compuestos con varios átomos de hidrógeno reactivos y poliisocianatos (véase, por ejemplo, la publicación alemana DAS 1 196 864). Como com-  
puestos con átomos de hidrógeno reactivos entran en considera-  
15 ción, ante todo, los poliéteres y poliésteres, que llevan grupos hidroxilo, mientras como ejemplos para los poliisocianatos son de mencionar el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, sus mez-  
clas de isómeros, así como el polifenil-polimetilen-poliiso-  
cianato, que se obtiene por condensación de anilina-formaldehí-  
do y ulterior fosgenación. Como agentes de propulsión pueden  
20 servir, por ejemplo, el agua y/o los hidrocarburos flúor-clora-  
dos. También se emplean, por lo general, catalizadores, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos.

Con selección adecuada de los componentes de parti-  
25 da (adicionalmente se pueden emplear, simultáneamente, por ejemplo, también agentes prolongadores de cadena, tal como glicoles o diaminas), se pueden, según este procedimiento, obtener productos elásticos, así como también rígidos, o bien todas las variantes intermedias.

30 Como se explica más adelante con más detalle, los

sistemas que contienen diaminas como agentes prolongadores de cadena, sin embargo, no se pueden elaborar por lo general en un procedimiento de una sola etapa; en este caso se ha de preparar primeramente un "prepolímero", conteniendo grupos NCO, que entonces, en una segunda etapa, se hace reaccionar con la diamina a elastómeros de alto peso molecular, (publicación alemana DAS 1 240 654).

Para piezas conformadas sometidas a severas solicitudes de uso se seleccionan por lo general materias primas ligeramente ramificadas que, después de la elaboración, dan materiales con propiedades similares a los elastómeros. Tales piezas conformadas se preparan ya desde hace tiempo en escala industrial (por ejemplo, en la industria del zapato como suelas). Piezas conformadas grandes han encontrado uso en la industria del automóvil.

La elaboración de las materias primas a piezas de carrocería se efectúa aquí, ante todo, según el procedimiento de colada por inyección reactiva (procedimiento RSG). Se trata aquí de una técnica de relleno, en la que los componentes de partida líquidos, altamente activos, se inyectan a través de grupos dosificadores de alta presión con alto rendimiento después de mezclar en así llamados cabezales mezcladores de control positivo en tiempo muy breve en el molde.

Una descripción detallada de la tecnología de la colada por inyección reactiva se encuentra, por ejemplo, en la siguiente literatura:

Piechota/Röhr: "Integralschaumstoffe", Carl Hanser-Verlag, München/Wien, 1975;

Prepelka/Wharton: "Reaction Injection Molding in the Automoti-  
ve Industry", Journal of Cell. Plastics,  
Vol. II, nº 2, 1975;

5 Knipp: "Plastics for Automobile Safety Bumpers",  
Journal of Cell. Plastics, nº 2, 1973.

10 Con ayuda de la técnica de colada por inyección reac-  
tiva, llamada en inglés "reaction injection moulding" (RIM),  
se logra fabricar piezas conformadas grandes de 3-10 kg y más,  
tales como se emplean, por ejemplo, en forma de partes de carro-  
cería flexibles por la industria del automóvil como así llama-  
dos elementos "soft face", es decir, partes delanteras o tra-  
seras en vehículos reversiblemente deformables.

La ventaja técnica lograda trabajando de esta mane-  
ra es la siguiente:

15 Grandes cantidades de productos de partida líquidos,  
altamente reactivos, se impulsan mecánicamente en un período  
de tiempo muy breve (unos 2 - 4 segundos), se mezclan de esta  
manera y se introducen en un molde, donde el endurecimiento  
a la pieza terminada se realiza - para materiales de poliureta-  
no - dentro de un plazo muy breve (1 - 2 minutos).

Para la realización de esta nueva tecnología . se  
hubieron de resolver los siguientes tres problemas:

1. Debido a la alta reactividad de ambos componentes de parti-  
da (poliisocianato o bien compuestos reactivos respecto a  
25 los poliisocianatos) se ha de introducir la mezcla de reacción  
en el molde en un tiempo lo más breve posible, que como máxi-  
mo debe durar tanto como el tiempo de iniciación. Esto exigía  
el desarrollo de bombas axiales y de émbolo radiales de alto  
rendimiento, que, incorporadas en máquinas de alta presión,  
30 permitan caudales de impulsión de 2,5 - 6,5 kg/segundo. Tales

máquinas se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 1 778 060 y 2 146 054.

2. Además de una dosificación exacta de ambos componentes en una proporción determinada, prescrita por la receta de cada caso, durante el período de la duración de la inyección es condición previa para lograr una pieza conformada libre de defectos, una mezcla íntima desde la primera hasta la última gota. El garantizar una mezcla impecable se dificulta enormemente debido a que como consecuencia de las altas velocidades de flujo los dos componentes tienen un tiempo de residencia extremadamente corto en la cámara mezcladora del cabezal mezclador. Este problema se pudo solucionar mediante el empleo de así llamados cabezales mezcladores de control positivo, que trabajan según el "principio de inyección en contracorriente" (véase la publicación alemana DAS 1 948 999, así como las publicaciones alemanas DOS 2 007 935, 2 219 389 y 2 364 501).

3. Al entrar la mezcla de reacción en el molde cerrado se desplaza el aire allí contenido en forma repentina. Para que no se presenten oclusiones de aire indeseadas y con ello lugares defectuosos en el producto final, ha de expulsar el líquido entrante en el molde en forma de un "frente de fluidez" el aire casi delante de sí a lo largo de ranuras de ventilación previamente determinadas. Para evitar, por lo tanto, cualquier turbulencia durante el llenado ha de entrar el material en gran anchura laminarmente en el molde a lo largo de la pared del mismo. Esto se ha logrado mediante el desarrollo de una técnica de colada determinada a través de así llamadas "puertas de película", tal y como se describen en las publicaciones alemanas DOS 2 348 658 y 2 348 608.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que tam-

bién con sistemas extremadamente reactivos, tal y como las representan las mezclas de "one-shot" de poliisocianatos activos, poliaminas aromáticas activas, compuestos polihidroxicos de alto peso molecular con grupos hidroxilo primarios y catalizadores fuertes, se pueden elaborar según este método con tiempos de iniciación hasta menos de un segundo. En tales sistemas se efectúa entonces la transición de la fase líquida a la fase sólida casi en forma repentina, lo que conduce a que la mezcla de reacción líquida solidifique en forma igualada en las paredes del molde.

Lo sorprendente es aquí, ante todo, que, sin embargo, se logren rellenar huecos de molde complicados, voluminosos y, sin embargo, de pared delgada ( $< 3$  mm de espesor de pared). Evidentemente se introduce entre las zonas marginales solidificadas en las paredes del molde de la pieza conformada a un material líquido, que bajo la fuerza de presión de la máquina se sigue alimentando hasta terminar el proceso de llenado. Esto explicaría que se pueden fabricar piezas conformadas con pesos mayores a lo que permitiría según cálculos la comparación del tiempo de iniciación con el tiempo de llenado (con cantidad de llenado dada por segundo). Así es posible sobrepasar el tiempo de llenado con respecto al tiempo de iniciación en hasta un 50 %.

La solidificación de toda la mezcla de reacción después de la inyección se efectúa ahora sorprendentemente en forma tan rápida, que en preparados reactivos extremos ya después de menos de 5 segundos se puede abrir el molde y desmoldear la pieza.

Otra ventaja decisiva de estos nuevos sistemas es el hecho de que para el desmoldeado de herramientas de metal

no se ha de utilizar ningún agente desmoldeador como adyuvante al desmoldeo, ya que los productos finales tienen propiedades autodesmoldeantes. Esto es, posiblemente, también la consecuencia de la casi-solidificación de la mezcla de reacción en las paredes del molde, ya que no se puede presentar ninguna humectación, con lo que se evitan reacciones de cualquier índole de los grupos isocianato con la superficie del metal.

Debido a la solidificación extremadamente rápida de la mezcla de reacción, se presentan sólo presiones mínimas en el interior del molde ( $< 2$  bar), pudiéndose, por lo tanto, mantener ventajosamente ligera la construcción del molde y de los portadores de molde (sólo se necesitan fuerzas débiles para mantener el molde cerrado).

No hay ninguna técnica que la técnica de inyección por colada reactiva, con la que se logre dominar tales sistemas reactivos, es decir, impulsar los componentes de partida en los tiempos extremadamente cortos mencionados, mezclarlos y lograr una conformación impecable y desmoldear la pieza terminada después de un tiempo desacostumbradamente corto para poliuretanos.

La combinación de los sistemas one-shot nuevos, a describir a continuación, con esta tecnología del procedimiento RSG, presenta, por lo tanto, en comparación con la técnica de colada por inyección tradicional, donde granulados termoplásticos se transforman bajo aplicación de altas temperaturas ( $150 - 200^{\circ}\text{C}$ ), altas presiones (aproximadamente 2000 bar) y - en piezas de tamaño grande - empleando máquinas enormes a través de fusión y solidificación, algunas ventajas esenciales:

1. productos de partida líquidos; por lo tanto
2. fácil posibilidad de dosificación;
3. elaboración a temperatura ambiente;
4. reducida presión interior en el molde ( $< 2$  bar);
- 5 5. tiempos de desmoldeado brevísimos (5 - 60 segundos, según la geometría del molde);
6. debido a los puntos 1, 2 y 4, sólo aproximadamente una inversión del 40 % del capital para el equipo mecánico.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto,  
10 un procedimiento para la preparación de cuerpos conformados elásticos con una capa superficial cerrada de elastómeros de poliuretano-poliúrea a base de:

- a) poliisocianatos orgánicos;
- b) compuestos con un peso molecular entre 1800 y 12.000, que  
15 contienen como mínimo dos grupos hidroxilo primarios,
- c) diaminas aromáticas como agentes prolongadores de cadena,
- d) catalizadores fuertes para la reacción entre los grupos hidroxilo e isocianato y
- e) en caso dado, agentes de propulsión, agentes auxiliares y  
20 aditivos en sí conocidos en la química de los poliuretanos, caracterizado porque como agente prolongador de cadena se emplean
- c) di- o bien poliaminas aromáticas activas, que en la posición o están, en caso dado, sustituidas por grupos alquilo,  
25 en caso dado junto hasta un 50 % en peso, referido al componente amina, de alcandioles con grupos hidroxilo alcohólicos primarios, y porque los componentes a) hasta e) se elaboran como sistema one-shot según la técnica de colada por inyección reactiva.

30 Según una proposición anterior (publicación alemana

DOS 2 513 817) se elaboran según el método del procedimiento de colada por inyección reactiva, mezclas de compuestos polihidroxiilo de alto peso molecular, butandiol-1,4 o bien etilenglicol como agente prolongador de cadena, poliisocianatos y, en caso dado, agentes propulsores a piezas conformadas. En comparación con los productos de la publicación alemana DOS 2 513 817, presentan las piezas conformadas fabricadas según la presente invención unas propiedades mecánicas claramente mejoradas, especialmente una dependencia térmica del módulo de elasticidad muy reducida (suficiente rigidez bajo calor; flexibilidad a temperaturas bajas).

Es sabido que las propiedades de elastómero se mejoran si en un sistema previamente dado se sustituyen los glicoles, como agentes prolongadores de cadena, por diaminas aromáticas, sin embargo, el procedimiento one-shot sólo se puede utilizar en casos excepcionales, esto es, cuando se emplean diaminas de reacción muy lenta, en las que la reactividad de los grupos amino con respecto a los isocianatos se reduce grandemente por sustituyentes atraedores de electrones. A éstos pertenecen, por ejemplo, el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, la o-diclorobenzidina y la 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina (patente británica 981 935).

Por lo general, ante todo, sin embargo, en el caso de las poliaminas reactivas, se han de reaccionar los componentes, debido a la muy distinta reactividad de los polioles o bien poliaminas con respecto a los isocianatos, en dos o varias etapas entre sí (procedimiento de prepolimerización). Por lo tanto, no se podía prever que se pudiese realizar el procedimiento de una sola etapa de la presente invención, en el que, por una parte, se emplean poliaminas no frenadas en su reactividad con respecto a los isocianatos y, por otra par-

te, se empleasen, además, catalizadores fuertes para la reacción de poliadición. Más bien hubiese sido de esperar, que, debido a la rápida reacción, el aparato mezclador se atascara por polimerización o que, como mínimo debido a la reacción de desarrollo preferente entre los poliisocianatos y las poliaminas, se formasen productos de reacción no homogéneos. Sorprendentemente esto no es el caso, tal y como indican los ejemplos.

Como componentes de partida a), 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-hexahidro-toluilendiisocianato, 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"-triisocianato, polifenilpolimetilen-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 describen en la  
5 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 publica-  
10 da 7,102.524, 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  
15 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  
20 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  
25 965.474, 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, y los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polimero según la patente US 3.455.883.

30 Especialmente adecuados para el procedimiento de la

presente invención son los di- o bien poliisocianatos líquidos a temperatura ambiente a base de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Según la presente invención también se puede emplear el 4,4'-diisocianatodifenilmetano puro (p.f. unos 40°C).

5            Los componentes de partida a) preferentes son los poliisocianatos líquidos, que llevan grupos uretano, tal y como se obtienen (por ejemplo, según la publicación alemana DOS 1 618 380) por reacción de 1 mol de 4,4'-diisocianatodifenilmetano con 0,05 - 0,3 moles de dioles de bajo peso molecular o trioles, preferentemente polipropilenglicoles con 10 un peso molecular inferior a 700, o diisocianatos conteniendo grupos carbodiimida y/o uretonimina a base de difenilmetandiisocianato, tal y como se obtienen según la patente alemana 1 092 007 (patente US 3 152 162). Con preferencia se emplean 15 asimismo las mezclas de los poliisocianatos preferentes mencionados en último lugar. Los isocianatos alifáticos y cicloalifáticos son por lo general menos adecuados según la presente invención.

          Como componente b) se emplean en el procedimiento 20 de la presente invención preferentemente polihidroxi-poliálquilen-poliéteres del peso molecular entre 1800 y 12.000, preferentemente 3000 - 7000. Los poliéteres que llevan como mínimo dos, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquéllos de 25 clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epíclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $\text{BF}_3$ , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o 30 consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de

hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco, 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 se da preferencia a aquellos poliéteres que muestran principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) grupos OH primarios. También se pueden emplear 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), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

Según la presente invención se pueden emplear también compuestos de polihidroxilo, en los cuales estén contenidos productos de poliadición o bien policondensación de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen si reacciones de poliadición (por ejemplo, reacciones entre poliisocianatos y compuestos aminofuncionales) o bien reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) se dejan desarrollar directamente in situ en los compuestos arriba mencionados que llevan grupos hidróxilo. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 168 075 y 1 260 142, así como en las publicaciones alemanas DOS 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 y 2 550 862. Pero también es posible mezclar, según la patente US 3 869 413 ó

bien la publicación alemana DOS 2 550 860, una dispersión de polímero acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y retirar a continuación el agua de la mezcla.

5 En caso dado, se pueden emplear proporcionalmente según la presente invención también poliésteres que lleven grupos hidroxilo, politioéteres, poliacetales, policarbonatos o poliésteramidas, tal y como se conocen para la preparación de poliuretanos homogéneos y celulares. En el caso de los polihidroxipoliésteres es, en principio, también posible em-  
10 plear éstos como único componente b), es decir, sin el empleo simultáneo de los polihidroxipoliésteres.

Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, preferentemente líquidos, que entran en consideración como único  
15 componente b) o que también se pueden emplear en mezcla con los hidroxipoliésteres mencionados como ejemplo, tienen un peso molecular de 1800 - 12.000, preferentemente 1800 - 7000.

Los poliésteres llevan como mínimo dos grupos hidroxilo alcohólicos primarios y son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos  
20 carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos 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  
25 ellos sean mencionados:  
30

ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. 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, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicapróico.

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

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales

como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenilmetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

5            Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6),  
10            dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

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

          Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High  
20            Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1.962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1.964, páginas 5 - 6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

25            Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención los poliéterpolioles clásicos de la química de los poliuretanos del margen de peso molecular de 1800 - 12.000, preferentemente 3000 - 7000, como mínimo con dos o, con especial preferencia, tres grupos hidroxilo como  
30            único componente b). También tienen preferencia las mezclas

de poliéteres con dos ó tres grupos hidroxilo.

5 El agente prolongador de cadena c), esencial según la presente invención, se compone preferentemente de di- o bien poliaminas aromáticas activas, arbitrarias, preferente-  
mente líquidas o disueltas en el componente polirol. Bajo di-  
o bien poliaminas "activas" se entienden aquí aquéllas, cuya reactividad con respecto a los isocianatos no está reducida por sustituyentes atraedores de electrones, tales como, por ejemplo, halógeno, grupos éster, éter o disulfuro, tal y como es, por ejemplo, el caso en la metilen-bis-cloroanilina (Moca).

10 En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear como agentes prolongadores de cadena c), además de las diaminas mencionadas como ejemplo a continuación, a utilizar preferentemente solas, también hasta un 50 % en peso, referido a este componente amina, de alcandioles, que lleven, en caso dado, grupos éter con grupos hidroxilo primariamente enlazados.

15 Tales dioles adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propandiol, tetrametilenglicol, hexametiliglicol, dietilenglicol o trietilenglicol. Tiene especial preferencia el etilenglicol.

20 El agente prolongador de cadena c), que, por lo tanto, se compone exclusivamente de di- o bien poliaminas o de una mezcla de tales aminas con los alcandioles mencionados como ejemplo, se emplea en el procedimiento de la presente invención preferentemente en cantidades de 5 - 50 % en peso, en especial 8 - 35 % en peso, referido al componente b).

25 Aminas aromáticas, que se pueden emplear solas o en mezcla como agentes prolongadores de cadena c) son, por ejemplo, 2,4- y 2,6-diaminotolueno, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodife-  
30

nilmetano, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, naftilen-1,5-diamina y trifenilmetan-4,4',4"-triamina. Los compuestos amino aromáticos di- o bien polifuncionales pueden contener también exclusi-  
vamente o bien parcialmente grupos amino secundarios, tales  
5 como, por ejemplo, 4,4'-di-(metilamino)-difenilmetano ó 1-me-  
til-2-metilamino-4-aminobenceno. Asimismo son adecuadas las  
mezclas líquidas de polifenil-polimetilen-poliaminas, tal y  
como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído.

Para el procedimiento de la presente invención han  
10 demostrado ser especialmente adecuadas todas las diaminas aro-  
máticas líquidas o disueltas, que en la posición orto del pri-  
mer grupo amino posean como mínimo un sustituyente alquilo  
lineal y en la posición orto respecto al segundo grupo amino  
dos sustituyentes alquilo lineales con 1 a 3 átomos de carbo-  
15 no. A éstos pertenecen, por ejemplo, el 1,3-dietil-2,4-diami-  
nobenceno, 2,4-diaminomesitileno, 1-metil-3,5-dietil-2,4-diami-  
nobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno, 1,3,5-trie-  
til-2,6-diaminobenceno ó 3,5,3',5'-tetraetil-4,4'-diamino-  
difenilmetano.

20 Naturalmente se pueden emplear las diaminas aromáti-  
cas mencionadas también en mezcla, además, también en combi-  
nación con otras diaminas aromáticas activas o, como ya se  
ha señalado, en combinación con los alcandioles mencionados  
como ejemplo.

25 Tienen preferencia, como ya se ha indicado, las  
diaminas aromáticas, que en ambas posiciones orto con respec-  
to a cada grupo amino presentan un sustituyente alquilo li-  
neal con 1 a 3 átomos de carbono. Para la elaboración según  
el procedimiento RSG es ventajoso que una serie de estas dia-  
30 minas esté presente en forma líquida a temperatura ambiente

y sea miscible con los compuestos polihidroxi, especialmente los polihidroxipoliéteres en cualquier proporción. Tienen especial preferencia a este respecto el 1-metil-3,5-diétil-2,4-diaminobenceno o una mezcla de éste con 1-metil-3,5-diétil-2,6-diaminobenceno.

En los casos, en los cuales se han de emplear diaminas cristalizadas a temperatura ambiente, es necesario disolverlas en los compuestos polihidroxílicos y realizar la ulterior reacción según el procedimiento RSG, para reducir la viscosidad de la mezcla, en caso dado a temperatura más elevada (hasta unos 50°C).

Los catalizadores d), asimismo esenciales según la presente invención, sin cuyo empleo simultáneo no se obtiene ninguna pieza conformada con corto tiempo de estancia en el molde y propiedades mecánicas técnicamente interesantes, se seleccionan preferentemente del grupo de los compuestos metálicos orgánicos. Según la presente invención, se emplean con preferencia los compuestos de estaño orgánicos, por ejemplo, las sales de 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 sales de estaño dialquílicas de ácido carboxílico, tales como, por ejemplo, diacetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico o diacetato de estaño dioctílico, solos, o, con especial preferencia, como complejo con amidinas tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina ó 2-metil-3-ciclohexil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminopiridinas o bien -pirimidinas, así como hidrazinopiridinas o bien -pirimidinas.

Combinaciones de catalizador de efecto sinérgico

de esta clase se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 2 434 185, 2 601 082 y 2 603 834.

5 Como catalizadores a emplear simultáneamente entran también en consideración las aminas terciarias de la clase en sí conocida, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, N-metil-  
10 morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilamino-etilpiperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, penta-  
15 metildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- $\beta$ -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol y 2-metil-imidazol. Catalizador preferente de este tipo es el 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano.

15 Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, como catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina; N-etildietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquílenicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

20 Como catalizadores entran en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1.229.290, (correspondiente a la patente US 3.620.984), por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.  
25

30 Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido sódico, los alquifenolatos tales como fenolato sódico o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como

catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotriazinas.

Los catalizadores mencionados se pueden emplear solos, por ejemplo, con especial preferencia el 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, o en combinación con los compuestos de metal orgánicos, especialmente los compuestos de estaño orgánicos.

Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

Los catalizadores se emplean, por regla general, en una cantidad entre aproximadamente un 0,001 y 10 % en peso, preferentemente 0,05 hasta 1 % en peso, referido a la cantidad de los compuestos b).

Los catalizadores a emplear según la presente invención deberán acelerar la reacción de poliadición, de manera que después de mezclar los componentes de partida, la mezcla reactante tenga bajo las condiciones de elaboración un tiempo de fluidez (tiempo dentro del cual la mezcla aún se puede impulsar) de < 15 segundos, preferentemente < 10 segundos, con especial preferencia < 5 segundos.

Según el procedimiento de la presente invención se preparan preferentemente piezas conformadas compactas, pero también se pueden emplear agentes de propulsión, obteniéndose entonces piezas conformadas con una superficie cerrada y un interior celular. Así se pueden emplear como agentes propulsores e) el agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles. Como agentes propulsores orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, metanol, etanol, alcanos halógeno-sustituídos, tales como cloruro metilénico, clo

roformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluor-triclorometano, clorodifluórometano, diclorodifluórometano, además, butano, hexano, heptano o dietiléter.

5 Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos, tales como azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agentes de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de  
10 propulsión se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.

Según la presente invención se pueden emplear simultáneamente también aditivos tensioactivos (emulsionantes y  
15 estabilizadores de la espuma). Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también 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  
20 sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecilbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos, tales como ácido ricinólido y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran, ante todo,  
25 en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.764.565.

30 Según la presente invención se pueden emplear, al

5 mismo tiempo, también reguladores de las células de la clase en sí conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos o colorantes e inhibidores de la inflamación de la clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato o fosfato y polifosfato amónicos, además, estabilizadores contra el envejecimiento y las influencias atmosféricas, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como materiales de carga, tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

10 Otros ejemplos de aditivos tensioactivos, en caso dado, a emplear simultáneamente según la presente invención, y estabilizadores de la espuma, así como reguladores de las células, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de actuación de estos aditivos, 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.

15 En el procedimiento de la presente invención se dimensiona la cantidad de poliisocianato (componente a)), de manera que en la mezcla espumable esté presente un índice isocianato de 70 - 130, especialmente 90 - 110. Bajo índice isocianato se entiende aquí el cociente del número de grupos isocianato y número de los grupos reactivos con respecto a los isocianatos, multiplicado por 100.

25 En la realización del procedimiento de la presente invención se trabaja según la conocida técnica de inyección por colada reactiva (procedimiento RSG). La cantidad de la

30

mezcla introducida en el molde, en caso dado espumable, se dimensiona, de manera que el cuerpo conformado presente un peso específico de 0,8 - 1,2 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,9 - 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

5            Como temperatura de partida de la mezcla introducida en el molde se selecciona una temperatura entre 10 y 50°C, preferentemente 20°C hasta 30°C. La temperatura del molde asciende a 40 - 100°C, preferentemente 50 - 70°C.

10            Si bien la reacción muy rápida entre los componentes a) hasta e), hace innecesario el empleo de desmoldeadores para el desmoldeo de herramientas de metal pulidas, se pueden emplear adicionalmente los agentes desmoldeadores conocidos a base de cera o silicona. Además, en la realización del procedimiento de la presente invención se pueden emplear los des-  
15            moldeadores internos conocidos por el actual estado de la técnica, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 1 953 637 o bien 2 121 670.

20            Los cuerpos conformados obtenibles según el procedimiento de la presente invención son especialmente adecuados para la fabricación de parachoques flexibles para automóviles, o bien elementos de carrocería para el automóvil. Mediante  
25            variación adecuada de los compuestos de partida a) - e), especialmente con una proporción relativamente reducida de diamina c), se pueden obtener, sin embargo, por ejemplo, también suelas para zapatos de poliuretano flexibles, con buen comportamiento a la abrasión y excelente resistencia mecánica.

#### Ejemplos

30            La elaboración de las recetas descritas en los ejemplos a continuación se efectuó en máquinas pulverizadoras, que trabajan según el principio de inyección en contracorriente

(máquinas HK de Maschinenfabrik HENNECKE GmbH, 5205 St. Augustin 1, República Federal Alemana).

5 Para las comprobaciones mecánicas se prepararon placas con dimensiones de 120 x 20 x 0,40 cm en un molde de placas calentable de acero. El llenado de los moldes se efectuó desde el lado longitudinal a través de una colada de barra.

10 La invención no está limitada a las máquinas mencionadas, pero, sin embargo, los dispositivos mezcladores empleados deberán tener un rendimiento de salida alto ( $> 0,5$  kg/seg, preferentemente 1 kg/seg, para un cuerpo conformado de 1 kg de peso), para poder introducir en el molde en el tiempo más breve posible la mezcla de reacción líquida extraordinariamente activa.

Ejemplo 1

15 83,50 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a trimetilolpropano,  
12,50 partes en peso de una mezcla de 65 partes de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes en peso de 1-metil-  
20 3,5-dietilfenilendiamina-(2,6),  
0,05 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina y  
4,00 partes en peso de monofluorotriclorometano  
25 se reúnen a un componente polioliol y se elabora con 33,50 partes en peso de un producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4'-difenilmetandiisocianato (23 % en peso de NCO) según el procedimiento RSG.

La temperatura de los productos de partida asciende

a 25°C, la temperatura del molde de placas se ajusta a 50°C. El tiempo de residencia en el molde asciende a 30 segundos.

El elastómero de poliuretano-poliúrea obtenido se trata térmicamente a 120°C durante 1 hora. En la placa de ensayo se determinan entonces los valores mecánicos siguientes (como comparación se han indicado también los valores de una placa no tratada térmicamente).

		tratado térmica- mente	sin tratar térmicamente
10	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	1062	1076 (DIN 53420)
	Resistencia a la tracción (MPa)	17,0	17,3 (DIN 53504)
15	Alargamiento a la rotura (%) + 65°C	412	356
	RT	391	374 (DIN 53504)
	- 30°C	307	258
20	Resistencia a la propaga- ción del rasgado sin incision (kN/m)	83	80 (DIN 53515)
25	tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	5,04	5,28 (DIN 53504)
	Dureza Shore A	93	94 (DIN 53505)
30	Módulo de elasticidad (MPa) + 65°C	59,6	64,2
	(según Roelig) RT	90,8	101
	- 30°C	243	309.

Ejemplo 2

100,00 partes en peso de la mezcla de polioli del ejemplo 1 se elaboran con 24,00 partes en peso de una mezcla de dos poliisocianatos con un contenido en isocianato de un 32,5 % en peso. La mezcla de los poliisocianatos tiene la siguiente composición:

30,00 partes en peso de un 4,4'-difenilmetandiisocianato parcialmente carbodiimidizado con un contenido en isocianato del 30 % en peso,

70,00 partes en peso de un 4,4'-difenilmetandiisocianato puro.

Las temperaturas de elaboración se seleccionan como en el ejemplo 1. En la placa de ensayo se midieron entonces los valores mecánicos siguientes:

	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1015
15	Resistencia a la tracción	(MPa)	12,5
	Alargamiento a la rotura	(%)	+ 65°C 439
			RT 399
			- 30°C 364
20	Resistencia a la propagación del rasgado		
	sin incisión (kN/m)		60
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)		3,3
	Dureza Shore A		84
25	Módulo de elasticidad	(MPa)	+ 65°C 36,9
			RT 48,7
			- 30°C 113

Ejemplo 3

77,00 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a trimetilolpropano,

5 23,00 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietil-fenilendiamina-(2,4) y 35 partes de 1-metil-3,5-dietil-fenilendiamina-(2,6) y

0,10 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico se reúnen a un componente poliol y se elabora con 55,00 partes en peso de un producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4-difenilmetandisocianato (23 % en peso de NCO) según el procedimiento RSG. Las condiciones de elaboración se seleccionan como en el ejemplo 1. En la placa de ensayo se determinaron entonces los siguientes valores mecánicos:

15	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1091
	Resistencia a la tracción	(MPa)	31,0
	Alargamiento a la rotura	(%)	+ 65 <sup>o</sup> C 316
			RT 290
			- 30 <sup>o</sup> C 222
20	Resistencia a la propagación del rasgado		
	sin incisión (kN/m)		155
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)		15,4
25	Dureza Shore A		62
	Módulo de elasticidad	(MPa)	+ 65 <sup>o</sup> C 283
			RT 449
			- 30 <sup>o</sup> C 977

Ejemplo 4

5 83,50 partes en peso de un polímero-poliol del índice OH 28, obtenido por copolimerización de injerto de 20 partes en peso de estireno/acrilonitrilo (proporción en peso 40 : 60) en 80 partes en peso de un copoliéster de óxido propilénico - óxido etilénico iniciado con trimetilolpropano (índice OH 34),

10 12,50 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6),

0,05 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina y

15 4,00 partes en peso de monofluortriclorometano se reúnen a un componente poliol y se elabora con 33,50 partes en peso de un producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4'-difenilmetandiisocianato con un contenido en isocianato de un 23 % en peso según el procedimiento RSG.

20 Las condiciones de elaboración se seleccionan como en el ejemplo 1. En la placa de ensayo se midieron entonces los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1009
	Resistencia a la tracción	(MPa)	14,6
	Alargamiento a la rotura	(%) + 65°C	379
25		RT	369
		- 30°C	202
	Resistencia a la propagación del rasgado		
	sin incisión (kN/m)		71
30	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)		5,4

Dureza Shore A		92
Módulo de elasticidad (MPa)	+ 65°C	62
	RT	129
	- 30°C	516

5 Ejemplo 5

100,00 partes en peso de la mezcla de polirol del ejemplo 3 se elaboran con

41,00 partes en peso de un poliisocianato, que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y que presenta una viscosidad a 25°C de 320 cP y un contenido en NCO de un 31,5 % en peso.

Las condiciones de elaboración se seleccionan como en el ejemplo 1. El elastómero de poliuretano-poliúrea obtenido se trata térmicamente a 120°C durante 1 hora. En la placa de ensayo se apreciaron después los siguientes valores mecánicos:

Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )		1048
Resistencia a la tracción (MPa)		18,1
Alargamiento a la rotura (%)	+ 65°C	174
	RT	210
	- 30°C	159
Resistencia a la propagación del rasgado		
sin incisión (kN/m)		90
Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	+ 65°C	9,07
	RT	11,8
	- 30°C	20,3
Dureza Shore D		56

Ejemplo 6

- 60,00 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a propilenglicol,
- 5 17,00 partes en peso de un poliéter del índice OH 35, obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a trimetilolpropano,
- 23,00 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6) y
- 10 0,60 partes en peso de 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano se reúnen a un componente poliol y se elabora con 45,50 partes en peso de un poliisocianato, que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y ulterior reacción
- 15 con un diol del índice OH 580 y que presenta una viscosidad a 25°C de 430 cP y un contenido NCO de un 28 % en peso, según el procedimiento RSG.

Las condiciones de elaboración se seleccionan como en el ejemplo 1. El elastómero de poliuretano-poliúrea obtenido se trata térmicamente a 120°C durante 1 hora. En la placa de ensayo se midieron a continuación los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	1087
	Resistencia a la tracción (MPa)	21,9
25	Alargamiento a la rotura (%)	+ 65°C 249
		RT 313
		- 30°C 188
	Resistencia a la propagación del rasgado	
30	sin incisión (kN/m)	110

Tensión de tracción con un	+ 65°C	9,62
alargamiento del 50 % (MPa)	RT	12,5
	- 30°C	22,2
Dureza Shore D		61

5 Ejemplo 7

7,60 partes en peso de 4,4'-diamino-difenilmetano se disuelven a 60°C en

92,30 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de

10 0,10 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetra-

15 hidropirimidina a un componente poliol y se elabora con 23,60 partes en peso de un producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4'-difenilmetandiisocianato (23 % en peso de NCO) según el procedimiento RSG.

La temperatura de los productos asciende a 30°C, la temperatura del molde de placa se ajusta a 50°C. El tiempo de residencia en el molde es de 30 segundos.

20 El elastómero de poliuretano-poliúrea obtenido se trata térmicamente a 120°C durante una hora. En la placa de ensayo se apreciaron entonces los siguientes valores mecánicos:

Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )		1099
25 Resistencia a la tracción (MPa)		8,53
Alargamiento a la rotura (%)	+ 65°C	321
	RT	369
	- 30°C	338

Resistencia a la propación del rasgado

	sin incisión (kN/m)		67
	Tensión de tracción	+ 65°C	3,61
5	con un alargamiento del 50 % (MPa)	RT	4,45
		- 30°C	9,37
	Dureza Shore A		90

Ejemplo 8

10 9,50 partes en peso de 2,4'-diamino-difenilmetano se disuelven a 60°C en

90,40 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a trimetilolpropano, y se reúne con

15 0,10 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina a un componente polioliol y se elabora con

23,60 partes en peso de un producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4'-difenilmetan-diisocianato (23 % en peso de NCO) según el procedimiento RSG.

20 La temperatura de las materias primas asciende a 30°C, la temperatura de la placa del molde se ajusta a 50°C. El tiempo de residencia en el molde es de 30 segundos.

25 El elastómero de poliuretano-poliúrea obtenido se trata térmicamente a 120°C durante 1 hora. En la placa de ensayo se midieron entonces los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )		1102
	Resistencia a la tracción (MPa)		16,9
	Alargamiento a la rotura (%)	+ 65°C	332
		RT	381
30		- 30°C	315

Resistencia a la propagación del rasgado

	sin incisión (kN/m)		75
	Tensión de tracción	+ 65°C	2,61
5	con un alargamiento del 50 % (MPa)	RT	3,45
		- 30°C	8,41
	Dureza Shore A		84

Ejemplo 9

10 77,00 partes en peso de un polímero-poliol del índice OH 28, obtenido por polimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo (proporción en peso 40:60) en un poli-(oxi propilen)-triol con un peso molecular de 4800,

15 23,00 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6) y

0,20 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina,

20 se reúnen a un componente poliol y se elabora con 55,00 partes en peso de un producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4'-difenilmetandiisocianato con un contenido en isocianato del 23 %, según el procedimiento RSG.

25 Las condiciones de elaboración se seleccionan como en el ejemplo 1. El elastómero de poliuretano-poliúrea muy rígido obtenido se trata térmicamente a 120°C durante una hora. En la placa de ensayo se apreciaron a continuación los siguientes valores mecánicos:

Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	1105
Resistencia a la tracción (MPa)	38

	Alargamiento a la rotura (%)	+ 65°C	329
		RT	329
		- 30°C	~ 108
5	Resistencia a la propagación del rasgado sin incisión (kN/m)		163
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	+ 65°C	13,4
		RT	19,0
		- 30°C	44,5
10	Dureza Shore D		68

Ejemplo 10

En éste y en los ejemplos a continuación se ajusta la temperatura del molde de la placa a 50°C. El componente polioli se suministró a 50°C, el componente isocianato a 40°C. El tiempo de residencia en el molde ascendió a 30 segundos. Los elastómeros de poliuretano-poliúrea se trataron térmicamente durante una hora a 120°C.

100 partes en peso de un poliéster lineal del índice OH 55, obtenido por condensación de ácido adípico con etilenglicol y butandiol-1,4,

30 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6) y

0,2 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina,

se reúnen a un componente polioli y se elabora en una proporción en peso de 100 : 61,5 con un producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4'-difenilmetandiisocianato (23 % en peso de NCO) según el procedimiento RSG.

En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes

valores mecánicos:

	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1180
	DIN 53420		
	Resistencia a la tracción	(MPa)	36,1
5	DIN 53504		
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 %	(MPa)	20,6
	DIN 53504		
	Alargamiento a la rotura	(%)	243
10	DIN 53504		
	Resistencia a la propagación del rasgado con incisión	(kN/m)	167
	DIN 53515		
	Dureza Shore D		68
15	DIN 53505		
	Módulo de elasticidad según Roelig	(MPa)	+ 65° 337 RT 663 - 30° 2390

Ejemplo 11

- 20 100 partes en peso del componente polioliol del ejemplo 10 se elaboraron según el procedimiento RSG con
- 51 partes en peso de un poliisocianato, obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y ulterior reacción con un diol del índice OH 580 y que tiene una viscosidad a 25° C de 430 cP y un contenido en NCO de un 28 % en peso.
- 25

En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1180
	DIN 53420		

	Resistencia a la tracción	(MPa)	37,3
	DIN 53504		
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 %	(MPa)	22,1
5	DIN 53504		
	Alargamiento a la rotura	(%)	224
	DIN 53504		
	Resistencia a la propagación del rasgado con incisión	(kN/m)	115
10	DIN 53515		
	Dureza Shore D		68
	DIN 53505		
	Módulo de elasticidad según Roelig	(MPa)	+ 65°C 359
			RT 580
15			- 30°C 1770
	<u>Ejemplo 12</u>		
	100 partes en peso de un poliéster lineal del índice OH 55, obtenido por condensación de ácido adípico con etilenglicol y butandiol-1,4,		
20	10 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6) y		
	0,2 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina		
25			
	se reúnen a un componente polirol y se elabora en una proporción en peso de 100 : 35,5 con un producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4'-difenilmetandiisocianato (23 % en peso) según el procedimiento RSG.		
30	En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:		

	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1122
	DIN 53420		
	Resistencia a la tracción	(MPa)	30,3
	DIN 53504		
5	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 %	(MPa)	4,9
	DIN 53504		
	Alargamiento a la rotura	(%)	224
	DIN 53504		
10	Resistencia a la propagación del rasgado con incisión	(kN/m)	65,2
	DIN 53515		
	Dureza Shore D		38
	DIN 53505		

15 Ejemplo 13

100 partes en peso de un poli-(etilenglicol-butilenglicol)-adipato, comercial, del índice OH 55,

20 50 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6) y

0,2 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina

25 se reúnen a un componente polioliol y se elabora según el procedimiento RSG en proporción en peso 100 : 98 con un producto de reacción de un poliéster lineal del índice OH 55, obtenido por condensación de ácido adípico con etilenglicol y butan-diol-1,4, y 4,4'-difenilmetandiisocianato (19 % en peso de NCO).

30 En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes

valores mecánicos:

	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1183
	DIN 53420		
	Resistencia a la tracción	(MPa)	52,4
5	DIN 53504		
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 %	(MPa)	17,6
	DIN 53504		
	Alargamiento a la rotura	(%)	343
10	DIN 53504		
	Resistencia a la propagación del rasgado con incisión	(kN/m)	128
	DIN 53515		
	Dureza Shore D		65
15	DIN 53505		
	Módulo de elasticidad	(MPa)	+ 65°C 340
	según Roelig		RT 528
			- 30°C 1720

Ejemplo 14

- 20 100 partes en peso de un poli-(dietilenglicol)-adipato ramificado del índice OH 50,  
30 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6) y
- 25 0,2 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, se reúnen a un componente polioliol y se elabora según el procedimiento RSG en una proporción en peso de 100 : 60 con un producto de reacción de tripropilenglicol
- 30 y 4,4'-difenilmetandiisocianato (23 % en peso).

En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1175
	DIN 53420		
5	Resistencia a la tracción	(MPa)	40,5
	DIN 53504		
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 %	(MPa)	20,3
	DIN 53504		
10	Alargamiento a la rotura	(%)	247
	DIN 53504		
	Resistencia a la propagación del rasgado con incisión	(kN/m)	112
	DIN 53515		
15	Dureza Shore D		67
	DIN 53505		

Ejemplo 15

100 partes en peso de un poli-(etilenglicol-butilenglicol)-adipato, comercial, del índice OH 55

20 20 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4) y 35 partes en peso de 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6),

10 partes en peso de etilenglicol y

0,2 partes en peso de un complejo de 1 mol de dilaurato de estaño dibutílico y 1 mol de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina

se reúnen a un componente polioliol y en una proporción en peso de 100 : 91 se elabora según el procedimiento RSG con el producto de reacción de tripropilenglicol y 4,4'-difenilmetandisocianato (23 % en peso de NCO).

En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico	(kg/m <sup>3</sup> )	1205
	DIN 53420		
5	Resistencia a la tracción	(MPa)	54,6
	DIN 53504		
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 %	(MPa)	22,8
	DIN 53504		
10	Alargamiento a la rotura	(%)	292
	DIN 53504		
	Resistencia a la propagación del rasgado con incisión	(kN/m)	178
	DIN 53515		
15	Dureza Shore D		70
	DIN 53505.		

20 Descripta 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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de cuerpos conformados elásticos con una capa superficial cerrada, caracterizado porque se prepara un elastómero de poliuretano-  
5 poliúrea por reacción de

- a) poliisocianatos orgánicos,
- b) compuestos con un peso molecular entre 1800 y 12000, que contienen como mínimo grupos hidroxilo primarios,
- d) catalizadores fuertes para la reacción entre los grupos  
10 hidroxilo e isocianato y
- e) en caso dado, los agentes de propulsión, auxiliares y aditivos en sí conocidos en la química de los poliuretanos, con
- c) di- o bien poliaminas aromáticas activas como agente prolongador de cadena, que en la posición orto con respecto al  
15 grupo amino, están, en caso dado, sustituidos por grupos alquilo, en caso dado junto con hasta un 50 %, referido al componente amina, de alcandioles con grupos hidroxilo alcohólicos primarios y porque los componentes a) hasta e) se elaboran según la técnica de colada por inyección reactiva como sistema  
20 ma one-shot.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente c) se emplean diaminas aromáticas activas, líquidas o disueltas, que en la posición orto con respecto al primer grupo amino presentan como mínimo un  
25 sustituyente alquilo lineal y en la posición orto con respecto al segundo grupo amino dos sustituyentes alquilo lineales, en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como aminas aromáticas se emplean 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno y/o 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno.  
30

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque las di- o bien poliaminas aromáticas reactivas se emplean en una cantidad de un 5 - 50 % en peso, referido al componente b) y la cantidad de di- o bien poliisocianato a) se regula, de manera que en la mezcla de reacción se presente un índice isocianato de 70 - 130.

5.- Procedimiento para la preparación de cuerpos conformados elásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 MAYO 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GONZÁLEZ AGUDO Y COMPA  
E. p. Firmado: L. Gasta Fernández