

ES (10) ES (11) NUMERO 483.905 (10) A1  
(21) (22) FECHA DE PRESENTACION 5-9-79



# INDUCADO

## PATENTE DE INVENCION

Concedida el ... de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO P 28 38 756.6	6 de septiembre de 1.978	República Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G18/69	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS VULCANIZADOS

(71) SOLICITANTE (S)  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)  
Dr. Jürgen Schwindt.  
Dr. Otto Ganster.  
Dr. Hans-Joachim Meiners.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a elastómeros vulcanizados, conteniendo grupos uretano, obtenidos según el procedimiento de colada, así como a un procedimiento para su obtención.

5                    Por la publicación alemana DE-AS 2.602.495 ya es conocido que de dien-polimeros líquidos, conteniendo grupos funcionales, materiales de carga reforzadores, prolongadores de cadena tales como isocianatos o aminas y agentes de vulcanización, en caso dado en presencia de poliéteres o poliésteres,  
10 se pueden obtener cuerpos conformados vulcanizando la mezcla de los componentes arriba mencionados primeramente a temperaturas entre 20 y 125°C y, a continuación, en una segunda etapa, a temperaturas superiores a 140°C.

15                    Para este procedimiento es condición previa que los dien-polimeros líquidos a emplear tengan forzosamente un grado de funcionalidad de 1,8 hasta 2,0. El empleo de dien-polimeros con un grado de funcionalidad de éstos resultan desfavorables ya que estos polimeros por lo general son difíciles de obtener (obtención generalmente a través de una polimerización aniónica relativamente complicada).  
20

Además, los elastómeros obtenidos según esta publicación alemana muestran después de la prolongación de cadena aún una resistencia estructural tan reducida que la etapa de vulcanización se ha de realizar en el mismo molde.

25                    Finalmente es desventajoso en el procedimiento conocido el que los componentes se hallan de mezclar según la técnica usual para el caucho mediante rodillos con algo gasto de energía.

30                    La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de elastómeros vulcanizados, conte-

niendo grupos uretano, en el que se evitan las desventajas del procedimiento conocido. Según la presente invención, una mezcla, compuesta de un dien-polímero líquido, un polioli de alto peso molecular y un reticulador, por ejemplo, una amina, así como  
5 agentes de vulcanización y agentes auxiliares finisimamente dispersados en ella y, en caso dado materiales de carga de refuerzo (hollin, aerosil), se hace reaccionar con un poliisocianato según el proceso de colada en un molde.

La pieza conformada ha reaccionado (ya antes  
10 de la vulcanización) después de un breve tiempo (menos de 5 minutos) ya a un grado en la que puede ser desmoldeada. La vulcanización efectuada a continuación a temperaturas superiores a 120°C conduce a una clara mejora de los valores mecánicos de la pieza conformada.

Objeto de la presente invención es, por lo  
15 tanto, un procedimiento para la obtención de elastómeros vulcanizados, conteniendo grupos uretano, por colada, caracterizado porque se mezclan entre sí

- 20 1. dien-polímeros líquidos, conteniendo grupos funcionales con
2. compuestos conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 400 hasta 10.000,
3. poliisocianatos,
4. reticuladores conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno,  
25 del peso molecular 32 hasta 400,
5. los agentes de vulcanización y reticulación usuales para la vulcanización, así, como, en caso dado,
6. materiales de carga reforzadores

la mezcla se vierte en un molde, allí se deja reaccionar y la  
30 pieza conformada se vulcaniza a continuación a temperaturas su-

periores a 120°C.

Preferentemente se hacen reaccionar los componentes 1), 2) y 4) (que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos) con los poliisocianatos bajo índices de 80 hasta 120, con especial preferencia de 100 hasta 110.

Los componentes 1) y 2) se presentan por regla general en tal proporción cuantitativa de manera que por 20 hasta 80, preferentemente 20 hasta 60 partes en peso del componente 1) correspondan 80 hasta 20, preferentemente 80-40 partes en peso del componente 2).

El componente 4) se emplea por regla general en cantidades de un 3-30, preferentemente un 5 hasta 20% en peso, referido a 100 partes en peso del componente 1) más 2).

El procedimiento de la presente invención muestra, sorprendentemente, las siguientes ventajas:

1. La funcionalidad de los dien-polímeros líquidos a emplear no está limitada a 1,8 hasta 2,0. Más bien se pueden emplear los dien-polímeros líquidos comerciales, económicos, obtenidos por polimerización radical (preferentemente con un grado de funcionalidad medio de 2,4).
2. Se logra ahora mantener la viscosidad de la mezcla de los productos de partida tan baja que se puede trabajar por el proceso de colada.
3. Los elastómeros que llevan grupos uretano obtenidos muestran ya antes de la vulcanización una resistencia estructural tan buena que se pueden desmoldear y realizar la vulcanización, que sigue mejorando las propiedades mecánicas de la pieza conformada, fuera del molde.
4. El procedimiento de la presente invención conduce a un desta-



Como dienpolimeros liquidos tienen según la presente invención especial preferencia: los polibutadienoles, los copolimeros de estireno y/o acrilonitrilo con butadieno, que llevan grupos funcionales, por ejemplo, grupos OH.

5 La funcionalidad del dien-polimero liquido se determina mediante una determinación del peso de los grupos funcionales que se encuentran en el polimero, por la determinación del peso molecular del polimero liquido y por una reacción de copulación con un reactante bifuncional adecuado para el grupo  
10 funcional que se encuentra en el polimero liquido, es decir, bien en un medio de poliadición o en un medio de policondensación.

2) Como componentes de partida, además, los compuestos con como mínimo dos grupos hidroxilo con un peso molecular, por  
15 regla general, de 400 hasta 10.000, especialmente los compuestos conteniendo 2 hasta 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 1000 hasta 8000, preferentemente 1500 hasta 8000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos y  
20 poliésteramidas conteniendo como mínimo dos, por regla general 2 hasta 8, preferentemente, sin embargo, 2 hasta 4 grupos hidroxilo, tal y como son en si conocidos para la obtención de los poliuretanos:

a) los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran  
25 en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los  
30

correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica, y, en caso dado están sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o están insaturados.

Como ejemplos de tales ácidos carboxílicos y sus derivados sean mencionados:

10 ácido succínico, ácido adipico, ácido subérico, ácido azelaico  
ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos insaturados dimerizados y trimerizados, en caso dado en mezcla con ácidos grasos insaturados monómeros, tales como ácido oléico; los tereftalatos de dimetilo y tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2), y-(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, 25 hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, formita, glicóxido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y polietilenglicoles superiores, dipropilenglicol y polipropilenglicoles superiores así como dibutilenglicol y 30 polibutilenglicoles superiores. Los poliésteres pueden llevar

proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear los poliésteres de lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona, o de ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo,  $\omega$ -hidroxicaprónico.

- 5 b) También los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 hasta 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tal como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estireníco o epiclo  
10 rohidrina consigo mismos, por ejemplo, en presencia de catalizadores Lewis, tal como  $BF_3$ , o por adición de estos epóxidos, preferentemente de óxido etilénico y óxido propilénico, en caso dado en mezcla o consecuti-  
15 vamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, alcoholes, amoniaco o aminas, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol(1,3) o -(1,2), trimetilolpropano, glicerina, sorbita, 4,4'-  
20 dihidroxi-difenilpropano, anilina, etanolamina o etilendiamina. También entran en consideración, según la presente invención, los poliésteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DE-AS 1.176.358 y 1.064.938, así como los poliésteres  
25 iniciados con formita o formosa (publicaciones alemanas DE-OS 2.639.083 o bien 2.737.951). Frecuentemente tienen preferencia los poliésteres que muestran principalmente (hasta un 90% en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéster) de grupos OH primarios.
- 30 c) De entre los politioésteres sean mencionados especialmente

los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácido aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-com-  
ponentes se trata en los productos, por ejemplo, de politio-  
5 éteres mixtos, ésteres de politioéter o ésteramidas de poli-  
tioéter.

d) Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenil-  
10 dimetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polime-  
rización de acetales cíclicos, tal . como por ejemplo trioxano (publicación alemana DE-OS 1.694.128) se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

e) Como policarbonatos conteniendo grupos hidroxilo entran  
15 en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol o tiodiglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenil-  
20 lico, o fosgeno (publicaciones alemanas DE-AS 1.694.080, 1.915.908 y 2.221.751; publicación alemana DE-OS 2.605.024).

f) Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y amino-  
25 alcoholes polivalentes, saturados o insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

g) También se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contengan grupos uretano o éter, así como los polio-  
30 les naturales, en caso dado modificados, tales como aceite

de ricino o carbohidrato, por ejemplo, fécula. También se pueden utilizar en la presente invención los productos de adición de óxidos alquilénicos a resinas de fenolformaldehído o también a resinas de urea-formaldehído.

- 5 h) Los mencionados compuestos polihidroxiclicos se pueden modificar, antes de su empleo en el procedimiento de poliadi-  
ción de poliisocianato, además en las más distintas formas:  
asi se puede, según las publicaciones alemanas DE-OS 2.210.  
839 (patente US 3.849.515) y 2.544.195 condensar una mezcla  
10 de distintos compuestos polihidroxiclicos (por ejemplo de  
un poliéter- y un poliésterpoliol) por eterización en pre-  
sencia de un ácido fuerte a un poliol de mayor peso molecular  
que está constituido de distintos segmentos enlazados a tra-  
vés de puentes éter. También es posible, por ejemplo, según  
15 la publicación alemana DE-OS 2.559.372 introducir en los  
compuestos polihidroxiclicos grupos amida ó, según la publi-  
cación alemana DE-OS 2.620.487 grupos triazina por reacción  
con ésteres de ácido cianico polifuncionales. Mediante reac-  
ción de un poliol con una cantidad inferior a la equiva-  
20 lente de una diisocianatocarbodiimida y reacción a conti-  
nuación del grupo carbodiimida con una amina, amida, fosfito  
o un ácido carboxilico se obtienen compuestos polihidroxi-  
licos conteniendo grupos guanidina, fosfonoformamidina o bien  
acilúrea (publicaciones alemanas DE-OA 2.714.289, 2.714.292  
25 y 2.714.293). De especial interes es en algunos casos trans-  
formar los compuestos polihidroxiclicos de alto peso molecular  
por reacción con anhídrido de ácido isatóico total o parcial-  
mente en el correspondiente éster de ácido antranílico, tal  
y como se describe en las publicaciones alemanas DE-OS  
30 2.019.432 y 2.619.840 o bien en las patentes US 3.808.250,

3.975.428 y 4.016.143. De esta manera se obtienen compuestos de alto peso molecular con grupos amino aromáticos en posición final.

5 Mediante reacción de prepolimeros de NCO con enaminas, aldiminas, o cetiminas conteniendo grupos hidroxilo e hidrólisis a continuación se obtienen, según la publicación alemana DE-OS 2.546.536 o bien la patente US 3.865.791 compuestos de alto peso molecular mostrando grupos amino en posición final.

10 Otros procedimientos de obtención para compuestos de alto peso molecular con grupos amino en posición final o grupos hidrazida se describen en la publicación alemana DE-OS 1.694.152 (patente US 3.625.871).

15 i) Según la presente invención se pueden emplear en caso dado también compuestos polihidroxicos en los cuales los productos de poliadición de alto peso molecular o bien los policondensados o los polimeros están contenidos en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxicos se obtienen, por ejemplo, si se dejan desarrollar reacciones de poliadición (por ejemplo, reacciones entre 20 los poliisocianatos y los compuestos aminofuncionales) o bien reacciones de policondensación (por ejemplo entre formaldehído y fenoles y/o aminos) y in situ en los compuestos que llevan grupos hidroxilo arriba mencionados. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones 25 alemanas DE-AS 1.168.075 y 1.260.142, así como en las publicaciones alemanas DE-OS 2.324.134, 1.423.984, 2.512.385, 2.513.815, 2.550.796, 2.550.797, 2.550.833, 2.550.862, 2.633.293 y 2.639.254. Pero también es posible, según la 30 patente US 3.869.413 o bien la publicación alemana DE-OS

2550860 mezclar una dispersión polimera acuosa terminada con un compuesto polihidroxiilico y retirar a continuación el agua de la mezcla.

5 También los compuestos polihidroxiilicos modificados por polimeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695; publicación alemana DE-AS 1.152.536) o polioles de policarbonato (patente alemana 1.769.795; 10 patente US 3.637.909) son adecuados para el procedimiento de la presente invención. Al emplear polioles de poliéter que se modificaron según las publicaciones alemanas DE-OS 2.442.101, 2.644.922 y 2.646.141 por polimerización de injerto con ésteres de ácido vinilfosfónico, así como en caso 15 dado (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida o ésteres de ácido (met)acrílico OH-funcionales, se obtienen materiales sintéticos de especial efecto antiinflamatorio. Los compuestos polihidroxiilicos donde por polimerización de injerto radical con ácidos carboxilicos insaturados así como en caso dado 20 ulteriores monómeros olefinicamente insaturados se introdujeron grupos carboxilo (publicaciones alemanas DE-OS 2.714.291 2.739.620 y 2.654.746) se pueden emplear con especial ventaja en combinación con materiales de carga minerales.

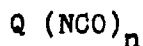
25 Al emplear los compuestos polihidroxiilicos modificados de la clase arriba mencionada como productos de partida en el procedimiento de poliadición de poliisocianato se forman en muchos casos materiales sintéticos de poliuretano con unas propiedades mecánicas considerablemente 30 mejoradas.

Representantes de los compuestos mencionados, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", de Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44054 y tomo II, 1964, páginas 5-6 y 198-199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 45-71. Naturalmente se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular de 400-10.000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

De especial ventaja es aquí combinar entre sí, en algunos casos, compuestos polihidroxilicos de bajo punto de fusión y de alto punto de fusión (publicación alemana DE-OS 2.706.297).

Para la realización del procedimiento de la presente invención se emplean:

3) los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 hasta 136, por ejemplo, aquellos de fórmula



donde n significa 2-4, preferentemente 2 y Q significa un resto hidrocarburo alifático con 2-18, preferentemente 6-10 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4-15, preferentemente 5-10 átomos de carbono, un resto hidro-

carburo aromático con 6-15, preferentemente 6-13 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 8-15, preferentemente 8-13 átomos de carbono, 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-isocianatometilciclohexano (publicación alemana DE-AS 1.202.785, patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o 1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato.

Además entran en consideración según la presente invención, por ejemplo: triefenilmetan-4,4',4''-triisocianato, polifenil-polimetilenpoliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y fosgenación a continuación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenilsulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo en la publicación alemana DE-AS 1.157.601 (patente US 3.277.138), los poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1.092.007 (patente US 3.152.162), así como en las publicaciones alemanas DE-OS 2.504.400, 2.537.685 y 2.552.350, los norbornan-diisocianatos según la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como

se describen, por ejemplo, en la patente británica 994,890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa 7.102.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, en la  
5 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 DE-OS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos uretano tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en las patentes US  
10 3.394.164 y 3.644.457, los poliisocianatos que llevan grupos éster acilados según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes US 3.124.605, 3.201.372 y 3.124.605, así como en la patente británica  
15 889.050, 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 en las patentes británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y  
20 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 que contienen ésteres de ácido graso polimeros según la patente US 3.455.883.

25 También es posible emplear adicionalmente otros residuos de destilación, conteniendo grupos isocianato, que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Asimismo es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.  
30

Con especial preferencia se emplean por regla general los poliisocianatos industrialmente de facil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"),  
5 polifenilpolimetilenoisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto") y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, uretano, alofanato, isocianurato, urea o biuret ("poliisocianatos modificados"), especialmente  
10 aquellos poliisocianatos modificados que se derivan del 1,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato o bien del 4,4'- y/o 2,4'- difenilmetandiisocianato.

4) Como compuestos reticuladores con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos y un peso  
15 molecular de 32 hasta 400. Bajo esto se entienden los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente grupos hidroxilo y/o grupos amino. Estos compuestos muestran por regla general 2 hasta 8, preferentemente 2 hasta 4, átomos de hidrógeno reactivos  
20 con respecto a los isocianatos.

También en este caso se pueden emplear mezclas de distintos compuestos con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular de 32 hasta 400.

25 Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados:

etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano,  
30 2-metil-1,3-propandiol, dibromobutendiol (patente US 3.723).

392), glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6),  
trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita,  
aceite de ricino, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraeti-  
lenglicol, polietilenglicoles superiores con un peso mole-  
5 cular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles su-  
periores con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol,  
polibutilenglicoles superiores con un peso molecular hasta  
400, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, di-hidroximetil-hidro-  
quinona, etanolamina, dietanolamina, N-metildietanolamina,  
10 trietanolamina y 3-aminopropanol.

Como polioles de bajo peso molecular entran,  
según la presente invención, también en consideración las mez-  
clas de hidroxialdehidos e hidroxicetonas ("formosa") o bien  
los alcoholes polivalentes obtenidos de estos por reducción  
15 ("formita"), tal y como se forman en la autocondensación  
de hidrato de formaldehido en presencia de compuestos de  
metal como catalizador y de compuestos capacitados para la  
formación de endiol como co-catalizador (publicaciones ale-  
manas DE-OS 2.639.084, 2.714.084, 2.714.104, 2.721.186,  
20 2.738.154 y 2.738.512). Para obtener materiales sintéticos  
con mejor ininflamabilidad se emplean estas formosas ven-  
tajosamente en combinación con deformadores de aminoplasto  
7/o fosfitos (publicaciones alemanas DE-OS 2.738.513 y  
2.738.532). Como componente poliol entran también en consi-  
25 deración según la presente invención las soluciones de los  
productos de poliadición de poliisocianato, especial de poli-  
uretánreas que llevan grupos iónicos y/o de polihidratodi-  
carbonamidas en alcoholes polivalentes de bajo peso molecular  
(publicación alemana DE-OS 2.638.759).

Diaminas alifáticas adecuadas según la presente invención son, por ejemplo, etilendiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,11-undecametilendiamina, 1,12-dodecametilendiamina, así como sus mezclas, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-  
5 metilciclohexano ("isoforondiamina"), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluidendiamina, así como sus mezclas, perhidro-2,4'- y -4,4'-diaminodifenilmetano, p-xilendiamina, bis-(3-amino-propil)-metilamina, diamino-perhidroantracenos (publicación alemana DE-OS 2.638.731) y triaminas cicloalifáticas  
10 según la publicación alemana DE-OS 2.614.244. Según la presente invención también entran en consideración la hidrazina y las hidrazinas sustituidas, por ejemplo, metilhidrazina, N,N'-dimetilhidrazina y sus homólogos, así como dihidrazidas de ácido, por ejemplo, carbodihidrazida, dihidrazida  
15 de ácido oxálico, las dihidrazidas de ácido maléico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido  $\beta$ -metiladípico, ácido sebáico, ácido hidracrílico, y ácido tereftálico; las semicarbazido-alquilen-hidrazidas, tales como por ejemplo hidrazida de ácido  $\beta$ -semicarbazidopropiónico  
20 (publicación alemana DE-OS 1.770.591), ésteres de semicarbazido-alquilencarbazina, tales como por ejemplo éster de 2-semicarbazidoetil-carbazina (publicación alemana DE-OS 1.918.504) o también compuestos de amino-semicarbazida, tal como por ejemplo  $\beta$ -aminoetil-semicarbazido-carbonato  
25 (publicación alemana DE-OS 1.902.931). Para regular la reactividad pueden estar los grupos amino bloqueados total o parcialmente por grupos aldimina o bien cetimina (patente US 3.734.894; publicación alemana DE-OS 2.637.115).

30 Como ejemplos de diaminas aromáticas sean mencionados los ésteres de ácido bisantranílicos según las

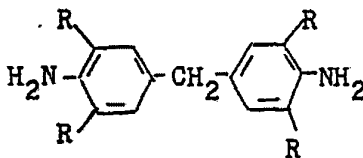
publicaciones alemanas DE-OS 2.040.644 y 2.160-590, los ésteres de ácido 3,5- y 2,4-diaminobenzóico según la publicación alemana DE-OS 2.025.900, las diaminas conteniendo grupos éster descritas en las publicaciones alemanas DE-OS 1.803.635 (patentes US 3.681.290 y 3.736.350), 2.040.650 y 2.160.589, las diaminas conteniendo grupos éter según las publicaciones alemanas DE-OS 1.770.525 y 1.809.172 (patentes US 3.654.364 y 3.736.295), las 2-halógeno-1,3-fenilendiaminas en caso dado sustituidas en la posición 5 (publicaciones alemanas DE-OS 2.001.772, 2.025.896 y 2.065.869), 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilmetano, toluidendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenildisulfuros (publicación alemana DE-OS 2.404.976), diaminodifenilditioéter (publicación alemana DE-OS 2.509.404), las diaminas aromáticas sustituidas por grupos alquiltio (publicación alemana DE-OS 2.638.760), los ésteres de ácido diaminobenceno fosfónico (publicación alemana DE-OS 2.459.491), las diaminas aromáticas conteniendo grupos sulfonato o carboxilato (publicación alemana DE-OS 2.720.166) así como las diaminas de alto punto de fusión mencionadas en la publicación alemana DE-OS 2.635.400. Ejemplos de diaminas alifático-aromáticas son las aminoalquiltioanilinas según la publicación alemana DE-OS 2.734.574.

4) Para el procedimiento de la presente invención han demostrado ser especialmente adecuadas las diaminas aromáticas que en la posición o con respecto al grupo amino poseen como mínimo un sustituyente alquilo, preferentemente con 1 hasta 3 átomos de carbono. Entre éstas se encuentran, por ejemplo, 1,3-dietil-2,4-diaminobenceno, 2,4-diaminomesitileno, 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminoben-

ceno, 1,3,5-trietil-2,6-diaminobenceno, ó 3,5,3',5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano.

Según la presente invención también entra en consideración el empleo de diaminas de fórmula general

5



donde R significa hidrógeno o un resto alquilo, preferentemente con 1-3 átomos de carbono, que ha de estar presente como mínimo una vez.

10 Naturalmente, las diaminas aromáticas mencionadas se pueden emplear también en mezcla o también en combinación con otras diaminas, preferentemente aromáticas.

Especial preferente es el empleo de 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno o una mezcla de éste con 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno.

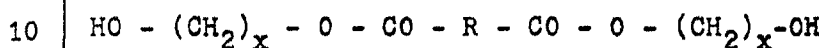
15

Como prolongadores de cadena se pueden emplear según la presente invención también los compuestos tales como 1-mercapto-3-aminopropano, aminoácidos, en caso dado sustituidos por ejemplo, glicina, alanina, valina, serina y lisina así como ácidos dicarboxílicos, en caso dado sustituidos, por ejemplo, ácido succínico, ácido adipico, ácido ftálico, ácido 20 4-hidroxiftálico y ácido 4-aminoftálico.

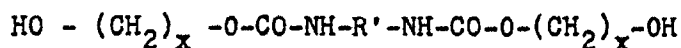
Además se pueden emplear simultáneamente compuestos monofuncionales con respecto a los isocianatos en proporciones de 0,01 hasta 10% en peso, referido al sólido de poliuretano, como así llamados interruptores de cadena. Tales compuestos monofuncionales son, por ejemplo, las monoaminas, tales 25

como butil- y dibutilamina, octilamina, estearilamina, N-metil-  
 estearilamina, pirrolidina, piperidina y ciclohexilamina, los  
 monoalcoholes tales como butanol, 2-etilhexanol, octanol, dode-  
 canol, los distintos alcoholes amilicos, ciclohexanol, etilengli-  
 colmonoetiléter.

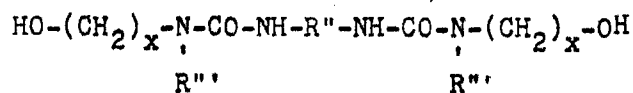
Como ulteriores polioles de bajo peso molecu-  
 lar, adecuados según la presente invención, del peso molecular  
 hasta 400, los ésterdiores de fórmula general



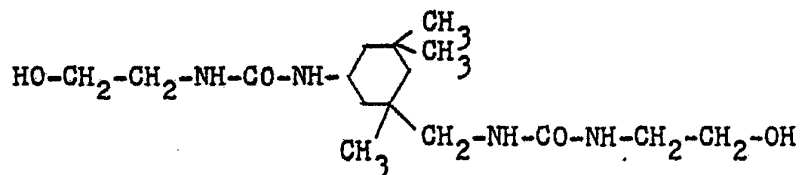
donde R significa un resto alquileno con 1-10, preferentemente  
 2-6, átomos de carbono o bien un resto cicloalquileno o arileno  
 con 6-10 átomos de carbono, x significa 2 - 6, e y significa  
 3-5, por ejemplo, éster de ácido  $\delta$ -hidroxibutil-  $\epsilon$ -hidroxi-  
 caproico, éster de ácido  $\omega$ -hidroxihexil-  $\gamma$ -hidroxibutirico,  
 éster bis-( $\beta$ -hidroxietílico) de ácido adipico y éster bis-( $\beta$ -  
 hidroxietílico) de ácido tereftálico; los dioluretanos de fór-  
 mula general



donde R' significa un resto alquileno con 1 2-15, preferente-  
 mente 2-6, átomos de carbono, o un resto cicloalquileno ó ari-  
 leno con 6-15 átomos de carbono y x representa un número entre  
 2 y 3, por ejemplo, 1,6-hexametilen-bis-( $\beta$ -hidroxietiluretano  
 ó 4,4'-difenilmetan-bis-( $\delta$ -hidroxibutiluretano); así como las  
 diolúreas de fórmula general



donde R" significa un resto alquileno con 2-15, preferentemente 2-9 átomos de carbono o un resto cicloalquileno o arileno con 6-15 átomos de carbono, R''' significa hidrógeno o un grupo metilo y x representa los números 2 ó 3, por ejemplo, 4,4'-difenilmetan-bis-( $\beta$ -hidroxietilúrea) ó el compuesto



Para algunos casos es ventajoso emplear polioles que contengan grupos sulfonato y/o fosfonato (publicación alemana DE-OS 2.719.372), preferentemente el producto de adición de bisulfito a butendiol-1,4, o bien sus productos de alcoxilación.

5) Bajo "agentes de vulcanización usuales" se entienden no solo los medios a entender expresamente bajo esta expresión, tales como azúfre, los peróxidos, sino también los aceleradores de la vulcanización usuales. Como aceleradores de la vulcanización se emplean bien compuestos inactivos con respecto a los agentes de prolongación de cadena bifuncionales o bien los compuestos que normalmente son capaces de reaccionar a la temperatura de poliadición o de policondensación con los agentes prolongadores de cadena, pero que se han hecho inactivos con un medio adecuado, por ejemplo, un encapsulamiento. Se puede emplear, por lo tanto, todos los medios clásicos, tales como las aminas primarias y secundarias; las sulfenaminas de mercaptobenzotiazol y, especialmente, la N-Di-isopropilmercaptobenzotiazolsulfenamida, la N-diciclihexil-mercaptobenzotiazilsulfen-

amidas; las sulfenamidas de los ácidos tiocarboxílicos, por ejemplo, la N-morfolino-sulfenamida del ácido N-morfolinotiocarboxílico; los compuestos fosforados, tales como por ejemplo el bisulfuro de bis-(di-isopropil-tiofosforilo), el trisulfuro de bis-(dietiltiofosforilo), el dibutil-ditiofosfato de zinc; las guanidinas; las mercaptotriazinas, por ejemplo, el 4,4'-disulfuro de bis- $\left[ \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]$  2-N-etilamina-6-N-dietilamina-1,3,5-triazina $\left. \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right]$ .

Los catalizadores de la poliadición adecuados se pueden agregar también durante la realización del procedimiento.

6) Los materiales de refuerzo empleados se componen, por ejemplo, de los materiales empleados para la fabricación de neumáticos, tales como hollín, ácido silícico, elementos de refuerzo metálicos, vidrio, los plastificantes y/o los aceites alargadores. Estos materiales de relleno se pueden dispersar en la realización del procedimiento muy homogéneamente en el polímero líquido funcional.

Según la presente invención se agregan además, en caso dado, como agentes auxiliares y adicionales:

Catalizadores de la clase en sí conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, pentametil-dietilentriamina y homólogos superiores (publicaciones alemanas DE-OS 2.624.527 y 2.624.528), 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoalquil)piperazinas (publicación alemana DE-OS 2.636.787), N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencilamina, bis-(N,N'-dietilaminoetil)-adipato, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- $\beta$ -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimida-

zol, amidinas monocíclicas y bicíclicas (publicación alemana DE-OS 1.720.633), bis-(dialquilamino)alquiléter (patente US 3.339.782, publicación alemana DE-AS 1.030.558, publicaciones alemanas DE-OS 1.804.361 y 2.618.280) así como las aminas terciarias que llevan grupos amida (preferentemente grupos formamida) según las publicaciones alemanas DE -OS 2.523.633 y 2.732.292).

Como catalizadores entran también en consideración las bases de Mannich en sí conocidas de aminas secundarias, tales como dimetilamina y los aldehídos, preferentemente formaldehído, o las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona y los fenoles, tales como fenol, nonilfenol o bisfenol.

Aminas terciarias que llevan átomos de hidrógeno activos con respecto a los grupos isocianato, como catalizador son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, sus productos de reacción con óxidos alquilénicos tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico, así como las aminas secundario-terciarias según la publicación alemana DE-OS 2.732.292.

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

Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos de tetraalquilamonio, además los hidróxidos alcalinos, tales

como hidróxido sódico, los fenolatos alcalinos, tales como fenolato sódico y los alcoholatos alcalinos tales como metilato sódico. También se pueden emplear como catalizadores las hexahidrotiazinas (publicación alemana DE-OS 1.769.043).

5 La reacción entre los grupos NCO y los átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff se acelera también fuertemente por lactamas y azalactamas, desarrollándose primeramente un asociado entre la lactama y el compuesto con el hidrógeno ácido. Tales asociados y su efecto catalítico se describen en las publicaciones alemanas DE-OS 2.062.288, 10 2.062.289, 2.117.576 (patente US 3.758.444), 2.129.198, 2.330.175 y 2.330.211.

Según la presente invención se pueden emplear también compuestos de metal orgánicos, especialmente com-  
15 puestos orgánicos de estaño, como catalizadores. Como compuestos de estaño orgánicos entran en consideración, además de los compuestos sulfurosos, tales como mercaptido de di-n-octil-estaño (publicación alemana DE-AS 1.769.367; patente US 3.645.927) preferentemente las sales del estaño(II) de los  
20 ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II) octoato de estaño(II), etilhexoato de estaño(II), y laurato de estaño(II) y los compuestos de estaño(IV), por ejemplo, óxido dibutilestánnico, dicloruro dibutilestánnico, diacetato dibutilestánnico, dilaurato dibutilestánnico, maleato dibu-  
25 tilestánnico y diacetato dioctilestánnico.

Naturalmente se pueden emplear todos los catalizadores arriba mencionados también como mezclas. De especial  
interés son aquí las combinaciones de compuestos organometálicos y amidinas, aminopiridinas o hidrazinopiridinas  
30

(publicaciones alemanas DE-OS 2.434.185, 2.601.082 y 2.603.834).

5                    Ulteriores representantes de catalizadores a emplear según la presente invención y detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 96 hasta 102.

10                    Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre aproximadamente un 0,001 y 10% en peso, referido a la cantidad total de compuestos con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos.

15                    Se emplean aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la espuma. Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de los sulfonatos de aceite de ricino o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina, ácido oléico o dietanolamina ácido estearínica. También se pueden emplear  
20                    simultáneamente las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como de ácido dodecibencenosulfónico o de ácido dinaftilmetandisulfónico, o de ácidos grasos, tales como ácido ricinólico o de ácidos grasos polimeros como aditivos tensioactivos.

25                    Los retardadores de la reacción, por ejemplo, las sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además, los reguladores de las células de la clase en sí conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como los pigmentos  
30                    o colorantes y los inhibidores de la inflamación de clase en sí

conocida, por ejemplo, triscloroetilfosfato, tricresilfosfato o fosfato amónico y polifosfato amónico, asimismo los estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y de los agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Ulteriores 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, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y la forma de actuación de estos aditivos se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo en las páginas 103 hasta 113.

Realización del procedimiento de la presente invención:

Los componentes de reacción se hacen reaccionar, conforme a la presente invención, según el procedimiento de colada en sí conocido, empleándose frecuentemente instalaciones mecánicas, por ejemplo, aquellas que se describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre las instalaciones de elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966.

Los elastómeros que llevan grupos uretano, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, se

pueden emplear como artículos uindustriales y, ante todo, como neumáticos o componentes del neumático, (por ejemplo como superficie de rodadura, copa de Ford, empaquetaduras, correas de transmisión, esteras). Pueden sustituir muy ventajosamente a la goma en muchos de sus terrenos de aplicación.

EJEMPLO 1 .- (Ejemplo comparativo)

- A) 100 partes en peso de una mezcla de prepolimero (contenido en NGO 4,06%), compuesta de 80 partes en peso de un prepolimero, obtenido de un polipropilenglicolpoliéter lineal del peso molecular 2000 (índice OH 56) y 2,4-toluidiisocianato, y 20 partes en peso de un prepolimero, obtenido de un polipropilenglicolpoliéter lineal del peso molecular 1000 (índice OH 112) y 2,4-toluidiisocianato se mezclan a 70°C con una mezcla
- B) compuesta de 25 partes en peso de un polibutadienol líquido [polibd R 45 HT de la firma Arco] y 5,82 partes en peso de una mezcla industrial de dietiltoluidiamina.
- C) La mezcla reaccionante se vierte en un molde abierto previamente calentado, se desmolda después de menos de 5 minutos, se calienta durante 30 minutos a 130°C y se trata térmicamente durante 4 horas a 80°C.

Los datos mecánicos de las piezas conformadas figuran en la tabla 1.

EJEMPLO 2.-

- A 100 partes en peso de la mezcla de prepolimero descrita bajo el ejemplo 1 A) se agregan en forma finamente repartida 0,6 g de S<sub>8</sub>-azufre y 0,28 g de N-dietil-ditiocarbamato de zinc [Vulkacit LDA, Bayer AG] y la mezcla se elabora a piezas conformadas conforme al ejemplo 1B) y 1 C).

EJEMPLO 3.-

A 100 partes en peso de la mezcla de prepoli-  
mero descrita bajo el ejemplo 1 A) se le agregan finisimamente  
repartidos 1,7 g de S<sub>8</sub>-azufre y 0,28 g de N-dietil-ditio-carba-  
5 mato de zinc [Vulkacit LDA, Bayer AG] y la mezcla se elabora  
según las instrucciones del ejemplo 1B) y 1C) a piezas confor-  
madas.

EJEMPLO 4.-

A 100 partes en peso de la mezcla descrita bajo  
10 el ejemplo 1 A) se le incorporan 10 g de hollin [Printex V  
de la firma Degussa] así como finisimamente repartidos 0,6 g  
de S<sub>8</sub>-azufre y 0,28 g de N-dietil-ditio-carbamato de zinc [Vul-  
kacit LDA Bayer AG]. La mezcla se elabora según las instruc-  
ciones del ejemplo 1B) y 1C) a una pieza conformada.

15 TABLA 1.- Nivel de valores mecánicos de los elastómeros obteni-  
dos según los ejemplos

Ejem- plo Nº	Ensayo de DIN tracción 53.504				Ensayo de ulterior rasgado DIN 53.515 [KN/m]	Abra- sión DIN 53516 [mm <sup>3</sup> ]	Densi- dad g/cm <sup>3</sup>	Dure- za A
	$\sigma_{100\%}$ [MPa]	$\sigma_{300\%}$ [MPa]	$\sigma_B$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]				
1	1,9	2,3	2,6	760	15,6	125	1.035	60
2	2,1	3,25	15,0	870	14,4	24	1.035	58
3	2,1	3,2	9,9	740	15,5	59	1.025	62
4	2,1	3,4	12,1	620	16,3	61	1.035	74

25

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 al-  
30 teren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de elastó-  
meros vulcanizados, conteniendo grupos uretano, por colada, ca-  
racterizado porque se mezclan entre sí

- 5 a) dien-polimeros líquidos, conteniendo grupos funcionales, con  
b) compuestos conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo, del  
peso molecular 400 hasta 10.000,  
c) poliisocianatos,  
d) reticuladores conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno,  
10 del peso molecular 32 hasta 400,  
e) los agentes de vulcanización y reticulación usuales para la  
vulcanización, así como, en caso dado,  
f) materiales de carga reforzadores  
la mezcla se vierte en molde, se deja que reaccione en él, y a  
15 continuación se vulcaniza a temperaturas superiores a 120°.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el polimero de dieno líquido tiene una  
funcionalidad media de 2 hasta 3 y un peso molecular medio  
entre 500 y 30.000, preferentemente 1000 y 10.000.

- 20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1 y 2, caracterizado porque el grupo funcional es un grupo car-  
boxilo, amino, tiol y/o hidroxilo, o un átomo de halógeno.

- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1 hasta 3, caracterizado porque como dien-polimeros se emplean  
25 polibutadienoles o copolimeros de estireno y/o acrilonitrilo con  
butadieno.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque los poliisocianatos se emplean en forma de productos de adición previos conteniendo grupos NCO con los compuestos que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo del peso molecular 400 hasta 10.000.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque como reticuladores se emplean di- ó poliaminas.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque como reticuladores se emplean diaminas aromáticas.

15 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque como materiales de carga reforzadores se emplean hollín, ácido silícico y vidrio, así como adicionalmente plastificantes y aceites alargadores.

9.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque el elastómero se vulcaniza fuera del molde.

20 10.- Procedimiento para la obtención de elastómeros vulcanizados, conteniendo grupos uretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 10 NOV. 1979

25 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.  
J. M. GÓMEZ ACEVEDO Y PONS  
de la Firma de J. Gómez Acevedo y Pons