

328

18

P.- 32.407

(File 9890-B) (GT-348-F)

U.S. Serial 472350



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1708 Englewood Avenue, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE TIENEN RE SISTENCIA MEJORADA A LA DEGRADACION HIDROLITICA"

=====

Este invento se refiere a composiciones de po límeros de uretano que contienen éster, susceptibles de degradación hidrolítica que tienen mejorada estabilidad hidrolítica. Más particularmente, esta patente se refiere a polímeros de uretano que contienen enlaces éster en la cadena de polímero que tienen incorporados en ellos tipos

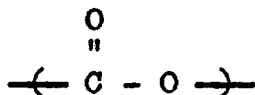
5



particulares de compuestos de aziridina para acrecentar su resistencia a la degradación hidrolítica.

Los polímeros de uretano derivados de reaccionantes que contienen grupos o enlaces éster

5



10

en la parte fundamental o columna vertebral entre los grupos que reaccionan para formar los grupos uretano, son ahora bien conocidos y ampliamente utilizados a causa de sus excelentes propiedades. Dichos polímeros poseen uno o varios de los siguientes atributos físicos y químicos deseables: Alta resistencia y módulo de tracción, buena resistencia al desgarramiento, extremada tenacidad, excelente resistencia a la abrasión, baja susceptibilidad de hinchamiento, y retención de propiedades en contacto con muchos disolventes orgánicos, resistencia a la degradación cuando están expuestos a altas temperaturas, o altas concentraciones de ozono, oxígeno o productos químicos oxidantes, y mínima descoloración debida al calor o al envejecimiento por la luz. A causa de estos muchos atributos deseables, los polímeros de uretano que contienen éster son ampliamente utilizados en muchas aplicaciones en las que el polímero no ha de ser expuesto probablemente o presumiblemente a condiciones de alta humedad o de inmersión en agua prolongadas. Sin embargo, donde se han de encontrar presumiblemente o probablemente condiciones de ambiente de alta humedad y/o de contacto con agua durante prolongados períodos de tiempo, los polímeros de uretano que contienen enlaces éster en la cadena de polímero no pueden

15

20

25

30

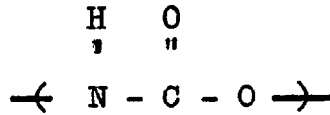


ser empleados prudentemente incluso aunque sean por lo de-  
más particularmente bien cualificados para la aplicación  
considerada, a causa de su susceptibilidad de rápida de-  
gradación. Esta degradación se cree que está causada por  
5 la hidrólisis de los enlaces éster contenidos en la cade-  
na fundamental del polímero. Esta reacción de hidrólisis  
desdobla el polímero en cadenas menores que terminan con  
grupos hidroxilo y grupos carboxilo. Se cree que los gru-  
pos carboxilo catalizan la nueva hidrólisis de otros enla-  
10 ces éster en la cadena fundamental del polímero. Una vez  
se ha iniciado la hidrólisis, la nueva hidrólisis tiene  
lugar a una velocidad rápidamente creciente hasta que el  
polímero ha sido prontamente hecho inútil debido a la es-  
cisión de las cadenas de polímero inicialmente presentes,  
15 en muchos fragmentos de cadena de polímeros más pequeños.

Además, la degradación hidrolítica puede ser  
perturbadora incluso cuando no están presentes condicio-  
nes de alta humedad o de contacto con agua. Así, en mu-  
chas aplicaciones en que hay un ambiente a alta temperatu-  
20 ra o existe presente un material que activa la hidrólisis,  
la degradación hidrolítica puede ser un problema incluso  
con baja humedad relativa.

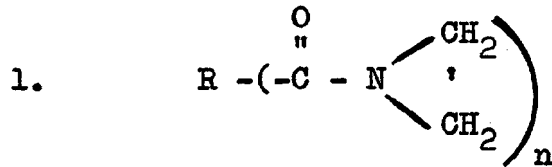
Por ésto, se considera que existen muchas  
aplicaciones finales de uso de estos polímeros de uretano  
25 que contienen éster en que los productos no muestran la  
esperanza de vida anticipada, o solamente dan un comporta-  
miento de diseño deficiente.

Se ha descubierto ahora que polímeros de ure-  
tano que tienen uno o varios enlaces éster en su parte  
30 fundamental o cadena que separa los grupos uretano

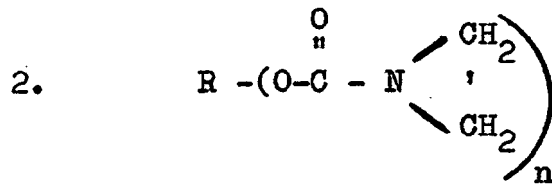


5 contenidos en el polímero, que son susceptibles de degradación hidrolítica, pueden ser mejorados en su estabilidad incorporando en el polímero un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo que contiene etileno amida. Más específicamente, se ha descubierto que compuestos que con tienen N,N-etileno amida con las fórmulas generales:

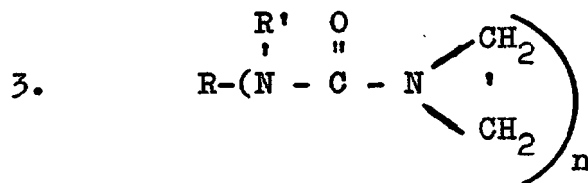
10



15



20



25

en las que R es un radical orgánico que tiene la valencia n, no contiene átomos de hidrógeno activos, y está conectado al grupo que contiene N,N-etileno amida por medio de un átomo de carbono del radical orgánico, y R' es un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarbonado o un radical alcohileno que juntamente con R forma un radical de amina heterocíclica, disminuirán, cuando son incorporados en di

30

14 JUL 1955



chos polímeros de uretano que contienen éster, la velocidad de deterioro debido a la hidrólisis de los enlaces és ter.

5 En los compuestos que contienen N,N-etilenoamida que estabilizan los polímeros de uretano que contienen éster por el método de este invento, el radical orgánico R puede ser cualquier radical alifático, alicíclico, aromático o mixto tal como un radical alifático aromático, alifático alicíclico o alicíclico aromático. Puede estar

10 saturado, es decir puede contener uniones de valencia sim ples, dobles o triples. Puede contener solo uniones carbono-a-carbono o puede contener algunas uniones de heteroátomos tales como carbono a oxígeno, carbono a azufre o carbono a nitrógeno. Puede contener solo átomos de hidrógeno

15 unidos a los átomos de carbono o puede contener átomos de fluor, cloro bromo o yodo o grupos nitro unidos a los átomos de carbono en lugar de alguno o todos los átomos de hidrógeno. Ya que el radical orgánico no deberá contener ningún átomo de hidrógeno activo, no deberá contener grupos

20 funcionales tales como grupos carboxilo, grupos de ácido sulfónico, grupos amina, grupos hidroxilo etc. Por "átomo de hidrógeno activo" se entiende un átomo de hidrógeno que es activo para el ensayo de Zerewitinoff. Ilustrativos del radical orgánico que R representa son los radicales

25 monovalentes y polivalentes derivados de compuestos orgánicos tales como etano, hexano, éteres de polioxi-etileno y éteres y tioéteres de polioxipropileno, benceno, 1,3-diclorobenceno, nitrobenceno, tolueno, etilbenceno, naftaleno, 2,2-difenilpropano, difenilo, difenilmetano,

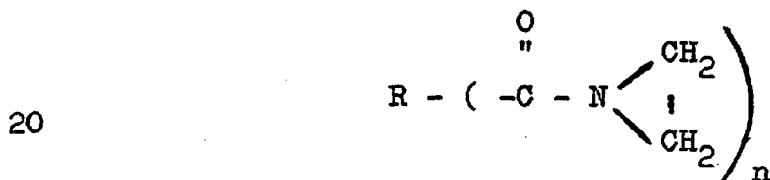
30 ciclohexano, dimetilciclohexano, dicitclohexilmetano,



fenilciclohexano, difenil éter, 1,4-dietoxibenceno, tereftalato de dietilo y adipato de dibutilo.

5 El radical orgánico R puede tener una valencia n, de 1, 2, 3, 4 o incluso más, estando limitado sólo por la disponibilidad de productos intermedios apropiados para preparar los compuestos orgánicos particulares que se emplean en la práctica de este invento. Aunque compuestos orgánicos que tienen solo un grupo que contiene N,N-etilenoamida comunican sustancial estabilidad hidrolítica a los  
10 polímeros de uretano que contienen éster, se obtiene una mayor estabilización contra la degradación hidrolítica cuando están presentes dos o más grupos que contienen N,N-etilenoamida en el compuesto orgánico estabilizador. Por esto, en las realizaciones preferidas de este invento, n es  
15 un número entero mayor de 1.

Ejemplos de compuestos orgánicos que tienen la fórmula general:



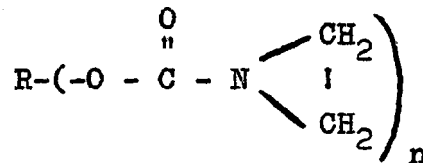
que se pueden utilizar en la práctica de este invento son N,N-etileno-acetamida, N,N-etileno estearamida, di-(N,N-etileno)malonamida, di-(N,N-etileno)maleamida, di-(N,N-etileno)adipamida, di-(N,N-etileno)diglicolamida, di-(N,N-etileno) tiodiglicolamida, N,N-etileno hexahidrobencamida, N,N-etilenobencamida, di-(N,N-etileno)tereftalamida y tri-(N,N-etileno)trimesamida. Los compuestos de N,N-etilenoamida de la fórmula general anterior son fácilmente sintetizados por métodos conocidos en la técnica, tal como se  
30



describen en las patentes USA 2.339.046; 3.115.474 y 3.115.482.

Ejemplos de compuestos orgánicos que tienen la fórmula general:

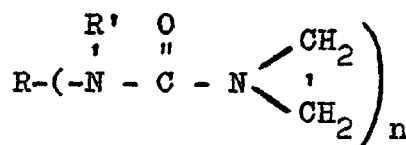
5



10 que se pueden utilizar en la práctica de este invento son: N,N-etileno carbamato de etilo, N,N-etileno carbamato de ciclohexilo, N,N-etileno carbamato de fenilo, N,N-etileno carbamato de p-clorofenilo, N,N-etileno carbamato de naf-  
 15 tilo, di-(N,N-etilenocarbamato) de 1,2-etano, di-(N,N-etilenocarbamato) de 1,4-butano, di-(N,N-etilenocarbamato)-1,4-ciclohexano, di-(N,N-etilenocarbamato) de 1,4-dimetileno ciclohexano, di-(N,N-etilenocarbamato) de 1,3-benceno, di-(N,N-etilenocarbamato) de 2,4-tolueno, tri-(N,N-etilenocarbamato) de 1,2,6-hexano, tetra-(N,N-etilenocarbamato)  
 20 de pentaeritrita, los di-(N,N-etilenocarbamatos) de poli-propilén éter glicoles y el di-(N,N-etilenocarbamato) de tereftalato de B,B'-dihidroxietilo. Otros ejemplos de compuestos de N,N-etilenocarbamato que se pueden utilizar, así como métodos para preparar estos compuestos, están dados  
 25 en las patentes USA 3.147.161, 3.162.617 y 3.162.618.

Ejemplos de compuestos orgánicos que tienen la fórmula:

30







compuestos antes enumerados que contienen solo un único tipo de grupo estabilizador. Normalmente no son los compuestos estabilizadores escogidos a causa de su mayor cos te y de ser apreciablemente más difíciles de sintetizar sin ninguna ventaja apreciable.

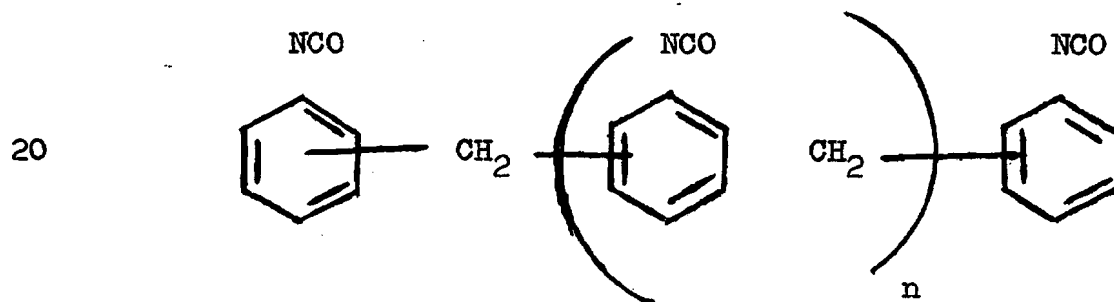
Generalmente, cualquier compuesto orgánico que contiene un grupo aziridina unido a través de su nitrógeno del anillo a un grupo carbonilo comunicará estabi lidad mejorada contra la degradación hidrolítica cuando sea incorporado en polímeros de uretano que contienen enlaces éster en la cadena de polímero entre los grupos ure tano.

Los polímeros de uretano que contienen un enlace éster en la cadena fundamental del polímero que son estabilizados por los compuestos que contienen N,N-etilenoamida de este invento son ahora tal como se ha indicado anteriormente, bien conocidos y ampliamente utilizados en la industria. Particularmente susceptibles a la degradación hidrolítica son aquellos poliuretanos que contienen en su cadena fundamental o cadena intralineal un enlace éster derivado de un ácido alifático o alicíclico, tal co mo ácido maléico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido hexahidroftálico y similares. Los más susceptibles de estos polímeros de uretano que contienen éster, derivados, de ácidos alifáticos son aquellos que son composiciones de polímeros no rígidas o ni del tipo duro, es decir que tie nen un índice de dureza de aproximadamente 90 Shore A o menor. Los polímeros de uretano que contienen éster estabilizados por el método de este invento pueden ser termo- plásticos o termoendurecibles, elastómeros o no elastóme-

14. III  
[Stamp]

ros, de peso molecular bajo, intermedio o alto. Pueden ser preparados por cualquier método conocido con cualesquiera materiales disponibles conocidos.

5 Normalmente los polímeros de uretano que contienen éster, empleados en la práctica de este invento, son preparados haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con al menos un compuesto orgánico que contiene un enlace éster en la molécula que une entre sí al menos 2 átomos de hidrógeno activos (tal como se determinan y definen por el ensayo de Zerewitinoff). Ilustrativos de los poliisocianatos orgánicos son: Diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,3-benceno, diisocianato de p,p'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano, 10 diisocianato de 1,5-naftaleno y poliisocianatos de la fórmula:



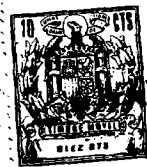
25 en que n es un número entero mayor de 0. Los compuestos que contienen al menos 2 átomos de hidrógeno activos separados entre sí en la molécula por enlaces éster, normalmente empleados son poliésteres que contienen hidroxilo obtenidos por la reacción de condensación de alcoholes polivalentes tales como etilen glicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerina y pentaeritrita,

30



y ácidos policarboxílicos tales como ácido succínico, maléico, adípico, azeláico, ftálico, tereftálico y 1,2,4-bencenotricarboxílico. Adicionalmente, los poliésteres pueden contener enlaces amida en la cadena si se emplean en la síntesis reaccionantes tales como etanolamina, piperazina, etilenodiamina, fenilendiamina, hidroxietilanilina. En lugar de los grupos hidroxilo, el poliéster puede contener otros grupos que contienen hidrógeno activo, tales como un grupo carboxilo, un grupo mercaptano o un grupo amino. Al sintetizar polímeros de uretano que contienen éster por este método, se emplean frecuentemente en unión con los compuestos que contienen éster, compuestos que contienen hidrógeno activo que no contienen segmentos de grupos éster entre los átomos de hidrógeno activo. Ilustrativos de tales compuestos son: glicerina, 1,4-butanodiol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritrita, trimetilolpropano, 1,4-dimetilolciclohexano, p,p'-difenilolpropano, bis-(B-hidroxietil)1,4-fenileno éter, etilenodiamina, p-aminanilina, 2,4-diaminotolueno, piperazina, hidroazina, polietileno éter polioles polipropileno éter polioles y agua.

Alternativamente, polímeros de uretano que contienen éster que pueden ser estabilizados por el método de este invento, son sintetizados por la condensación de un compuesto de poliamina con un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo cloroformiato y al menos otro grupo reactivo seleccionado de la clase que consiste en un segundo grupo cloroformiato, un grupo cloruro de ácido o un grupo cloruro de carbamilo, en que los dos grupos reactivos están separados entre sí en la molécula por



un enlace éster. Ilustrativos de compuestos de poliamina utilizados son: etilenodiamina, 1,4-butilenodiamina, piperazina, hidrazina, 1,4-diaminociclohexano, 2,4-toluenodiamina, bis-(p-aminociclohexil)metano. Ilustrativos de compuestos orgánicos que contienen un enlace éster interpuesto entre los grupos reactivos son: las resinas de poliéster anteriormente descritas que contienen al menos un grupo hidroxilo y uno o más grupos hidroxilo, amino o carboxilo que han sido hechos reaccionar con fosgeno y cloruro de tionilo para dar productos de reacción de poliéster que contienen al menos un grupo cloroformiato y uno o más grupos adicionales cloroformiato, cloruro de carbamilo o cloruro de ácido. Para preparar polímeros de uretano que contienen éster por éste método, se utiliza frecuentemente de forma adicional un tercer tipo de compuesto que contiene 2 o más grupos reactivos con amina, seleccionados entre la clase que consiste en grupos cloroformiato, cloruro de ácido o cloruro de carbamilo sin enlace éster interpuesto entre ellos. Ejemplos de tales compuestos son los productos de reacción con fosgeno y con cloruro de tionilo, de hidroquinona, bis-fenol-A, etilenglicol, hexametilenglicol, 1,4-dimetilolciclohexano, ácido adípico, ácido tereftálico, piperazina, hidroxietilanilina, polietilén éter glicol y polipropilén éter glicol.

En la síntesis de los polímeros de uretano que contienen éster, estabilizados de acuerdo con este invento, se puede emplear cualquier método conocido en la técnica. Así, los polímeros pueden ser preparados por procedimientos de polimerización en masa, en solución o interfacial para dar bien un polímero intermedio, bien un pro-



ducto acabado que contiene el polímero.

Más ilustrativas pero no consideradas como li  
mitadoras de las composiciones, procedimientos de sínte-  
sis y utilizaciones finales para polímeros de uretano que  
5 contienen éster que pueden ser mejorados en su estabilidad  
hidrolítica por la incorporación de los compuestos parti-  
culares que contienen N,N-etilenoamida de acuerdo con las  
enseñanzas de este invento, son las descripciones contenida  
das en las patentes USA: 2.333.369; 2.621.166; 2.729.618;  
10 2.962.470 y 3.043.807.

Para preparar las composiciones de este invento  
to que tienen mejorada estabilidad hidrolítica, los com-  
puestos que contienen N,N-etilenoamida pueden ser incorpora  
rados en los polímeros de uretano que contienen éster de  
15 varias maneras diferentes. Cuando se desea estabilizar un  
poliéster uretano termoplástico previamente formado, los  
compuestos estabilizadores que contienen N,N-etilenoamida  
pueden ser incorporados en el polímero por la utilización  
de equipos convencionales de mezcla y tratamiento de plásti  
cos o de caucho, tales como mezcladores Banbury, moli-  
nos de caucho, de velocidad diferencial o prensas de ex-  
trusión del tipo mezclador, de tornillo sin fin. Alterna-  
tivamente, cuando el poliuretano ha de ser tratado en forma  
20 ma de una solución de polímero, los compuestos que contiene  
nen N,N-etilenoamida pueden ser finamente dispersados o  
disueltos en el disolvente primeramente o en la solución  
de polímero final. En cualquiera de las técnicas de mez-  
cla de sólidos o de solución, los mejores resultados se  
obtienen cuando el compuesto que contiene N,N-etilenoami-  
25 da es dispersado homogéneamente en el poliéster uretano.  
30

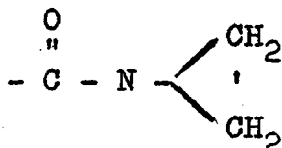


Cuando en lugar de un polímero de uretano, se emplean reaccionantes que forman poliuretano, los compuestos que contienen N,N-etilenoamida pueden ser incorporados en uno o varios de los reaccionantes. Por ejemplo, el compuesto estabilizador, si es soluble está disuelto en, o si es insoluble está íntimamente dispersado en, el poliisocianato o en el componente que contiene hidrógeno activo que reacciona con el poliisocianato para formar el poliuretano. A causa de que los grupos que contienen N,N-etilenoamida del compuesto estabilizador pueden reaccionar con un átomo de hidrógeno activo, especialmente los contenidos en grupos carboxilo y amino, el compuesto estabilizador es añadido preferiblemente solo al reaccionante de poliisocianato. Cuando el compuesto estabilizador es mezclado con el componente que contiene hidrógeno activo, deseablemente la mezcla es hecha reaccionar prontamente con el poliisocianato para hacer mínima esta reacción. En los casos en que el poliuretano se forma por la reacción de un cloroformiato con una poliamina, el compuesto estabilizador puede ser disuelto o dispersado similarmente en uno o varios de los reaccionantes. También a causa de la reactividad de los grupos que contienen N,N-etilenoamida, el compuesto estabilizador es añadido preferiblemente al reaccionante de cloroformiato. Cuando el compuesto estabilizador es mezclado con la poliamina, la mezcla es de la forma mejor, utilizada prontamente para hacer mínima la reacción indeseable con el reaccionante de poliamina.

Aunque incluso cantidades diminutas de los compuestos estabilizadores de este invento comunicarán algún beneficio, para alcanzar un nivel que valga la pena de es



tabilidad hidrolítica, es necesario incorporar el compues-  
to que contiene N,N-etilenoamida en el polímero de ureta-  
no que contiene éster en una cantidad suficiente para dar  
al menor 0,1 miliequivalentes del grupo que contiene eti-  
l 5 lenoamida



10 por gramo del polímero de uretano final. Ya que la resis-  
tencia a la degradación hidrolítica mejora según aumenta  
la concentración del compuesto que contiene N,N-etilenoa-  
mida en el poliéster uretano, muchas aplicaciones pueden  
15 emplear ventajosamente cantidades mayores de los compues-  
tos estabilizadores. Así, los compuestos que contienen  
N,N-etilenoamida frecuentemente serán empleados en canti-  
dades tales que estén presentes de 0,2 a 2,0 miliequiva-  
lentes del grupo que contiene N,N-etilenoamida en cada g  
del polímero final de uretano que contiene éster. Incluso  
20 mayores concentraciones se pueden emplear en algunos ca-  
sos en que se desea una estabilización definitiva. La can-  
tidad máxima está limitada como razón práctica por consi-  
deraciones económicas y la capacidad de alcanzar las pro-  
piedades físicas y químicas deseadas en las composiciones  
25 estabilizadas que contienen grandes cantidades de los com-  
puestos que contienen N,N-etilenoamida. Cuando el compues-  
to que contiene N,N-etilenoamida es añadido a uno o varios  
de los reaccionantes que forman poliuretano, en vez de al  
polímero acabado, la cantidad del compuesto estabilizador  
30 a incorporar es determinada totalizando el peso de todos



los compuestos reaccionantes que se combinan para formar el polímero final de uretano que contiene éster.

Ya que, tal como se ha establecido anteriormente, los compuestos que contienen N,N-etilenoamida pueden reaccionar fácilmente con compuestos que contienen carboxilo, se prefiere que no esté presente una excesiva cantidad de compuestos que contienen grupos carboxilo en el polímero final de uretano que contiene éster a estabilizar de acuerdo con el método de este invento. Es lo más deseable si no están presentes más de aproximadamente 0,05 miliequivalentes del grupo carboxílico (-COOH) por gramo del polímero final de uretano que contiene éster. Cuando están presentes más de 0,05 miliequivalentes de los grupos carboxílicos, se utilizará normalmente más cantidad de compuesto de N,N-etilenoamida para compensar la cantidad que es consumida en la reacción con el compuesto de carboxilo. Similarmente, las anteriores consideraciones se aplican a la inclusión de cualesquiera materiales que contienen grupos fuertemente donadores de protones tales como el grupo de ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). Normalmente, para alcanzar el máximo efecto estabilizador los materiales que contienen estos grupos deberán ser mantenidos en un mínimo en las composiciones de polímero final de poliuretano que contiene éster de este invento.

El invento es ilustrado más aún por los siguientes ejemplos en los que todas las partes son en peso salvo que se exprese lo contrario.

#### Ejemplo I

Una serie de polímeros de uretano que contie-



nen éster, colados, preparados en una sola etapa, que tienen las siguientes composiciones, fue preparada y ensayada en cuanto a la estabilidad hidrolítica.

5	Ingredientes	Composición		
		A	B	C
	Poliéster <sup>⊗</sup>	200	200	200
	Trimetilol propano	6,44	6,44	6,44
	Diisocianato de 2,4-tolueno	29,2	29,2	29,2
10	Hexametileno di(N,N-etileno urea)	-	12	-
	2,4-tolueno di(N,N-etileno urea)	-	-	12

⊗ Poliéster = El producto de condensación de aproximadamente 10,25 moles de ácido adípico, 6,75 moles de etilenglicol y 4,5 moles de 1,4-butanodiol, para dar un poliéster que tiene un índice de hidroxilo de 56,2 y un índice de ácido de 1,64.

Los ingredientes fueron mezclados entre sí a 92°C y después fueron colados en latas de estaño de medio litro. Después de purgar con nitrógeno y cerrar las latas herméticamente los compuestos fueron curados durante 16 horas a 120°C en una estufa de aire circulante. Para preparar estas composiciones la hexametileno-di-(N,N-etileno urea) fue disuelta en los reaccionantes mientras que la 2,4-tolueno-di-(N,N-etileno urea) fue dispersada en forma de un polvo finamente molido.

Después de curar, tacos cilíndricos de 13 mm de diámetro y de 29 mm de longitud fueron cortados y ensayados en cuanto a la dureza Shore A.

Los tacos fueron sumergidos entonces en agua



mantenida a 93°C durante períodos variables de tiempo y se midió la resistencia a la degradación hidrolítica observando la dureza retenida tal como se indica en la tabla I.

5

TABLA I

	<u>Tiempo de envejecimiento</u>	<u>Dureza Shore A</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Original	56	56	56
	24 horas	11	-	-
10	48 horas	Destruído	38	40
	72 horas	Destruído	35	36

Los resultados muestran con que eficacia retardan los compuestos de N,N-etileno urea la degradación hidrolítica de un poliuretano que tiene enlaces éster en la cadena fundamental. Mientras que el poliuretano sin proteger es completamente destruído en un plazo de 48 horas, las composiciones de poliuretano de este invento retienen todavía un promedio de 70% de su dureza original.

20

Ejemplo II

La estabilización de un polímero de uretano que contiene éster con un compuesto de etilenoamida está ilustrada en este ejemplo.

25

	<u>Ingredientes</u>	<u>Composición</u>	
		<u>A</u>	<u>B</u>
	Poliéster *	32	32
	Trimetilolpropano	1	1
	Diisocianato de p,p'-difenilmetano	6,9	6,9
30	di-(N,N-etileno)tereftalamida	-	1,6



\* Poliéster = sintetizado por condensación de aproximadamente 0,6 moles de etilenglicol y 0,4 moles de 1,4-butano diol con 1 mol de ácido adípico para dar un producto que tiene un índice de hidroxilo de 51,2 y un índice de ácido de 1,22.

La composición A fue preparada mezclando los componentes de la receta en una lata de estaño de 60 ml durante 10 minutos a 70°C hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. La composición B fue preparada idénticamente excepto que la di-(N,N-etileno)tereftalamida fue primeramente disuelta en el poliéster y triol a 70°C antes de la adición del diisocianato.

Después de mezclar, ambas composiciones fueron inmediatamente coladas sobre láminas de vidrio plano para dar películas de 0,625 mm de espesor que fueron curadas durante 2 horas a 110°C en un horno o estufa de aire circulante.

Por envejecimiento de ambas películas en agua a 95°C se observó que la película no estabilizada (composición A) fue destruída en 72 horas mientras que la película que contenía el compuesto de etilenoamida (composición B) retenía todavía el 25% de su resistencia a la tracción original incluso después de 120 horas de exposición.

### Ejemplo III

Un caucho de uretano, que contenía éster, susceptible de tratamiento y termoplástico fue compuesto, curado y ensayado de acuerdo con las siguientes recetas y procedimientos.



Composición

Ingredientes	Composición	
	A	B
Caucho de poliéster uretano *	100	100
Acido esteárico	0,2	0,2
5 DiCup 40 C **	4,5	4,5
Negro de humo HAF	25	25
di-(N,N-etileno)tereftalamida	-	4

10 \* Caucho de poliéster uretano = El producto de condensación de aproximadamente igual cantidad de moles de diisocianato de p,p'-difenilmetano y un poliéster similar al del ejemplo I. Tenía una viscosidad Mooney de 50 (ML-4' - 100°C).

15 \*\* DiCup 40 C = (Marca registrada de Hercules Powder Company) - 40 % de peróxido de dicumilo activo sobre carbonato de calcio.

20 Las composiciones A y B fueron mezcladas en un molino de caucho, de velocidad diferencial, de dos rodillos, y fueron curadas por prensado durante 20 minutos a 160°C en un molde normalizado para lámina de tracción de caucho. Las láminas de tracción curadas fueron envejecidas durante periodos variables de tiempo en agua a 93°C. La dureza y las propiedades de esfuerzo y deformación de las muestras originales y envejecidas, fueron determinadas y están dadas en la tabla II

25

TABLA II

Estado de envejecimiento y propiedades

Propiedades originales

Shore A

Tracción (kg/cm<sup>2</sup>)

Módulo (300%)

Alargamiento (%)

24 horas en agua a 93°C

Shore A

Tracción (kg/cm<sup>2</sup>)

Módulo (300%)

Alargamiento (%)

48 horas en agua a 93°C

Shore A

Tracción (kg/cm<sup>2</sup>)

Módulo (300%)

Alargamiento (%)

Composición A (testigo)

67

350

159,25

485

58

238

70

600

38

80,5

8,75

920

Composición B (estabilizada con di-(N,N-etileno)tereftalamida)

67

339,5

147

510

66

297,5

129,5

490

57

231

84

540



TABLA II (Continuación)

Estado de envejecimiento y propiedades	Composición A (testigo)	Composición B (estabilizada con di-(N,N-etileno)tereftalamida)
72 horas en agua a 93°C		
Shore A	Virtualmente licuada	47
Tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	No pudo ser ensayada	126
Módulo (300%)		35
Alargamiento (%)		610





Los resultados de estos experimentos ilustran las mejoras sustanciales que un compuesto de N,N-etilenoamida comunica a un caucho de poliéster uretano que es compuesto, fabricado y curado como lo son los cauchos convencionales. Esta misma mejora se obtiene para otros polímeros de uretano que contienen éster que son curados con otros sistemas vulcanizadores convencionales, tales como azufre, peróxido de azufre o resinas de fenol formaldehído, así como los curados con poliisocianatos o derivados de poliisocianatos.

Ejemplo IV

Se preparó un polímero previo haciendo reaccionar durante 2 horas a 100°C, 700 g de un poliéster (mis-  
mo poliéster que el utilizado en el ejemplo II) y 118 g de una mezcla 80/20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno. A 814 g de este polímero previo se añadieron y mezclaron 23,4 g de 1,2,6-hexanotriol a una temperatura de 50°C. Porciones de cien (100) gramos de la composición de uretano líquida resultante fueron después tomadas y compuestas más aún de acuerdo con las siguientes fórmulas:

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición (en gramos)</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Uretano líquido	100	100	100
N-etil morfolina	0,3	0,3	0,3
di-(N,N-etilenocarbamato) de 1,4-dimetileno ciclohexano	-	6,0	-
N,N-etilenobenzamida	-	-	6,0

En las composiciones B y C los compuestos estabilizadores



fueron primeramente disueltos en las composiciones líquidas de uretano a 50°C antes de la adición del catalizador de amina. Después de la adición y mezcla de la N-etil morfina las 3 composiciones fueron coladas sobre placas de vidrio en forma de películas de 0,175 mm de espesor y fueron curadas durante 16 horas a 70°C en una estufa de aire circulante. Las películas fueron entonces desprendidas o separadas de las placas y sumergidas en agua a 82°C. Mientras que después de 100 horas de envejecimiento el poliuretano testigo no retenía ninguna de sus propiedades físicas originales, la composición B, estabilizada con el compuesto de N,N-etilenocarbamato, retenía el 29% de su resistencia a la tracción original y el 38% de su módulo 300% inicial. La composición C que contenía el compuesto de N,N-etilenoamida, por otra parte, retenía el 21% de su resistencia a la tracción original y 23% de su módulo 300% original.

Las composiciones de polímero de uretano que contienen éster estabilizadas de este invento pueden ser utilizados ventajosamente en productos y aplicaciones sometidos a un ambiente que activa un tipo hidrolítico de degradación. Ya que las condiciones que causan este tipo de degradación están presentes casi universalmente, las composiciones producidas de acuerdo con este invento pueden mejorar el rendimiento y resistencia al envejecimiento de una multitud de productos preparados en su totalidad o en parte a partir de polímeros de uretano que contienen éster, incluyendo por ejemplo espumas rígidas y flexibles, adhesivos, recubrimientos, cubiertas de neumáticos y productos industriales de caucho tales como jun-



tas tóricas, juntas de estanqueidad, manguitos de caucho, camisas, correas y ruedas de carretón. En esta y otras aplicaciones las composiciones estabilizadas de polímero de uretano que contiene ester de este invento, pueden ser empleadas solas o en mezcla con otros polímeros que aparecen en la naturaleza o sintéticos o con ingredientes de composición tales como antioxidantes, pigmentos de refuerzo, cargas extendedoras, plastificantes, agentes de curado, colorantes y similares.

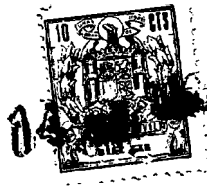
10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 15 de Julio de 1.965, bajo el número 472.350, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Mejoras en la preparación de composiciones que tienen resistencia mejorada a la degradación hidrolítica, que comprenden: a) un polímero de uretano que tiene un enlace éster en la cadena de polímero entre grupos uretano, y b) un compuesto orgánico que tiene un grupo que contiene N,N-etilenoamida.

24



2.- Las mejoras de la reivindicación 1, en las que el compuesto orgánico está conectado al grupo que contiene N,N-etilenoamida por un átomo de carbono.

5 3.- Las mejoras de la reivindicación 1 en las que el enlace de grupo éster en el polímero de uretano se deriva de un ácido orgánico seleccionado entre el grupo que consiste en un ácido alifático y un ácido alicíclico.

10 4.- Las mejoras de la reivindicación 2 en las que el grupo que contiene N,N-etilenoamida del compuesto orgánico está seleccionado entre la clase que consiste en un grupo N,N-etileno amida, un grupo N,N-etileno carbamato y un grupo N,N-etileno urea.

15 5.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 2 en las que el grupo que contiene N,N-etileno amida del compuesto orgánico es un grupo N,N-etileno amida.

6.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 2 en las que el grupo que contiene N,N-etilenoamida del compuesto orgánico es un grupo N,N-etileno carbamato.

20 7.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 2 en las que el grupo que contiene N,N-etilenoamida del compuesto orgánico es un grupo N,N-etileno urea.

8.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 en las que el compuesto orgánico es 2,4-tolueno-di-(N,N-etileno urea).

25 9.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 en las que el compuesto orgánico es 2,6-tolueno-di-(N,N-etileno urea).

30 10.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 en las que el compuesto orgánico es hexametileno-di-(N,N-etileno urea).



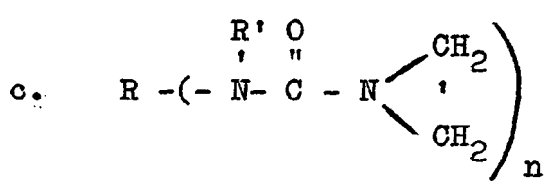
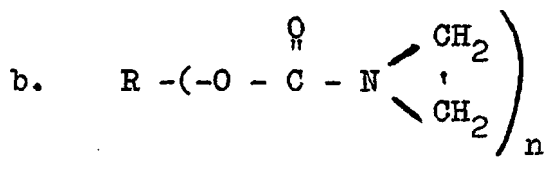
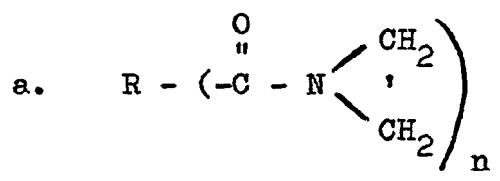
11.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 en las que el compuesto orgánico es p,p'-difenilmetano-di-(N,N-etileno urea).

5 12.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 en las que el compuesto orgánico es 4,4'-d ciclohexilmetano-di-(N,N-etileno urea).

13.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 en las que el compuesto orgánico es di-(N,N-etileno carbamato) de 1,4-dimetilenociclohexano.

10 14.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 en las que el compuesto orgánico es di-(N,N-etileno)tereftalamida.

15 15.- Mejoras en la preparación de composiciones que tienen resistencia mejorada al deterioro hidrolítico que comprenden: Un polímero de uretano que tiene un enlace éster en la cadena de polímero y un compuesto orgánico seleccionado entre el grupo que consiste en:





en las que R es un radical orgánico que tiene la valencia n; R' es un miembro de la clase que consiste en un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarbonado y un radical alcohileno que juntamente con R forma un radical de amina heterocíclica; y n es un número entero de al menos 1.

5

16.- Mejoras en la preparación de composiciones que tienen mejorada estabilidad a la degradación hidrolítica que comprenden un polímero de uretano que tiene enlaces éster en la cadena de polímero que contiene una concentración estabilizadora de un compuesto orgánico que tiene un grupo aziridina que está unido a través de su nitrógeno del anillo directamente a un grupo carbonilo.

10

17.- Mejoras en la preparación de composiciones que tienen resistencia mejorada a la degradación hidrolítica.

15

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

14 JUL 1950

Madrid,

P. A.  
Alberto de Eizabara  
Por Fesón