



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
formulada el 14 de julio de 1966 con el número 329.105

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY.- entidad nor-  
teamericana, establecida en 1708 Englewood Avenue, Akron,  
Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

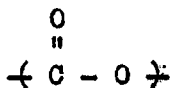
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE  
TIENEN UNA RESISTENCIA MEJORADA A LA DEGRADACION HIDROLITICA"

---

---

Este invento se refiere a composiciones de polí-  
meros de uretano que contienen ester, susceptibles de degrada-  
ción hidrolítica que tienen una estabilidad hidrolítica me-  
jorada. Mas particularmente, esta Patente se refiere a polí-  
5 meros de uretano que contienen enlaces ester en la cadena  
del polímero, que tienen incorporados en ellos tipos parti-  
culares de compuestos de aziridina para acrecentar su resis-  
tencia a la degradación hidrolítica.

10 Polímeros de uretano derivados de reaccionantes  
que contienen grupos o enlaces éster.



en la espina dorsal o cadena fundamental entre los grupos que reaccionan para formar los grupos uretano son ahora bien conocidos y utilizados ampliamente a causa de sus excelentes propiedades. Tales polímeros poseen uno o más 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, bajo hinchamiento y retención de propiedades en contacto con muchos disolventes orgánicos, resistencia a la degradación cuando son expuestos a altas temperaturas, o a altas concentraciones de ozono, oxígeno o compuestos químicos oxidantes, y mínima descoloración debida al envejecimiento por calor o luz. A causa de estos muchos atributos deseables, los polímeros de uretano que contienen éster son utilizados ampliamente en muchas aplicaciones en las que el polímero no es probable que sea expuesto a condiciones de alta humedad prolongada o inmersión en agua. Sin embargo, cuando es probable que se encuentren condiciones ambientales de alta humedad y/o de contacto con agua durante periodos de tiempo prolongados, los polímeros de uretano que contienen enlaces éster en la cadena del polímero no pueden ser empleados de manera prudente incluso aunque por lo demás estén particularmente bien cualificados para la aplicación proyectada a causa de su susceptibilidad a rápida degradación. Se cree que esta degradación está causada por hidrólisis de los enlaces éster contenidos en la cadena fundamental del polímero. Esta reacción de hidrólisis disocia al polímero en cadenas más pequeñas terminadas en grupos hidroxilo y grupos carboxilo. Los

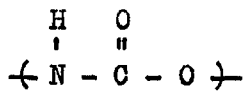


grupos carboxilo se cree que catalizan la ulterior hidrólisis de otros enlaces éster en la cadena fundamental del polímero. Una vez se ha iniciado la hidrólisis, la ulterior hidrólisis se verifica a una velocidad rápidamente creciente hasta que el polímero es hecho pronto inutil debido a la escisión de las cadenas del polímero inicialmente presentes, en muchos fragmentos de cadena del polímero mas pequeños.

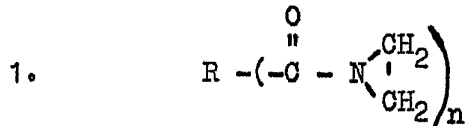
Además, la degradación hidrolítica puede ser molesta incluso cuando no estén presentes condiciones de alta humedad o de contacto con agua. Así, en muchas aplicaciones en las que hay un ambiente de temperatura elevada o está presente un material que activa la hidrólisis, la degradación hidrolítica puede ser un problema incluso con baja humedad relativa.

Por esto se considera que existen muchas aplicaciones de utilización final de estos polímeros de uretano que contienen ester en las que los productos no ofrecen la esperanza devida anticipada, o dan solamente un rendimiento de diseno por debajo del normal.

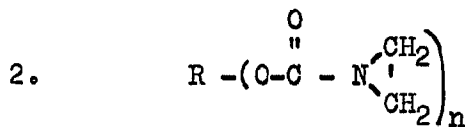
Se ha descubierto ahora que polímeros de uretano que tienen uno o varios enlaces éster en la cadena fundamental que separa los grupos uretano



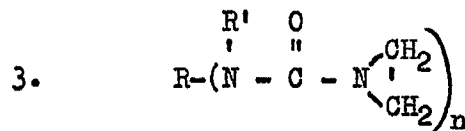
contenidos en el polímero, que son susceptibles de degradación hidrolítica, pueden ser mejorados en su estabilidad incorporando en el polímero un compuesto orgánico que tenga al menos un grupo que contenga etileno amida. Más específicamente se ha descubierto que compuestos que contienen N,N-etilenoamida, que tienen las formulas generales:



5



10



15

20

en las que R es un radical orgánico que tiene la valencia n, no contiene átomos de hidrógeno activo, y está conectado al grupo que contiene N,N-etilenoamida a través 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 sean incorporados en dichos polímeros de uretano que contienen éster, la velocidad de degradación debida a la hidrólisis de los enlaces éster.

25

30

En los compuestos que contienen N,N-etilenoamida que estabilizan a 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. Este puede ser saturado o insaturado, es decir puede contener enlaces de valencia simples, dobles o triples. Puede contener solo enlaces de carbono-a-carbono o puede contener algunos enlaces de heteroátomos tales como enlaces de carbono-a-oxígeno, carbono-a-azufre, o

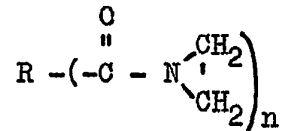


de carbono-a-nitrogeno. Puede contener solamente átomos de hidrogeno unidos a los átomos de carbono o puede contener átomos de fluor, cloro, bromo o yodo o grupos nitro unidos a los átomos de carbono en lugar de alguno o de todos los átomos de hidrógeno. Ya que el radical orgánico no deberá contener ningún átomo de hidrógeno activo, no deberá contener grupos 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 en el ensayo de Zerewitinoff. Ilustrativos de los radicales orgánicos que R representa son los radicales monovalentes y polivalentes derivados de compuestos orgánicos tales como etano, hexano, éteres de polioxietileno y éter de polioxipropileno y tioéteres, benceno, 1,3-diclorobenceno, nitro-benceno, tolueno, etilbenceno, naftaleno, 2,2-difenilpropano, difenilo, difenilmetano, ciclohexano, dimetilciclohexano, diciclohexilmetano, fenilciclohexano, éter difenílico, 1,4-dietoxibenceno, tereftalato de dietilo y adipato de dibutilo.

El radical orgánico R puede tener una valencia n de 1, 2, 3, 4 o incluso mayor, estando limitado solamente por la disponibilidad de compuestos 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 una sustancial estabilidad hidrolítica a polímeros de uretano que contienen éster, se obtiene una mayor estabilización contra la degradación hidrolítica cuando están presentes dos o mas grupos que contienen N,N-etilenoamida en el compuesto orgánico estabilizador. Por lo tanto en las realizaciones preferidas de este invento, n es un número entero mayor de 1.



Ejemplos de compuestos orgánicos que tienen la fórmula general:

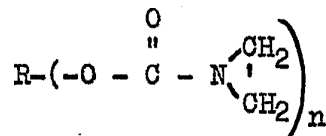


5

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-etileno benzamida, di-(N,N-etileno) tereftalamida y tri-(N,N-etileno) trimesamida. Los compuestos de N,N-etileno amida de la fórmula general anterior son sintetizados fácilmente por métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en las patentes U.S.A. 2.339.046; 3.115.474 y 3.115.482.

15

Ejemplos de compuestos orgánicos que tienen la fórmula general:



20

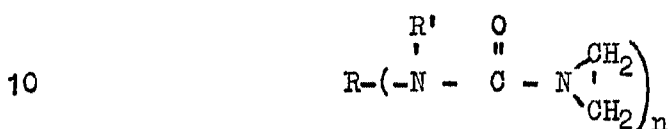
que se pueden utilizar en la práctica de este invento son: N,N-etileno carbamato de etilo, N,N-etileno carbamato de ciclohexilo, N,N-etileno carbamato de fenilo, N,N-etileno carbamato de p-clorofenilo, N,N-etileno carbamato de naftilo, di-(N,N-etileno carbamato) de 1,2-etano, di-(N,N-etileno carbamato) de 1,4-butano, di-(N,N-etileno carbamato) de 1,4-ciclohexano, di-(N,N,-etileno carbamato) de 1,4-dimetilenociclohexano, di-(N,N,-etileno carbamato) de 1,3-benceno, di-(N,N-etileno carbamato) de 2,4-tolueno, tri-(N,N-etileno carbamato) de 1,2,6-hexano, tetra-(N,N-etileno carbamato) de penta-

30



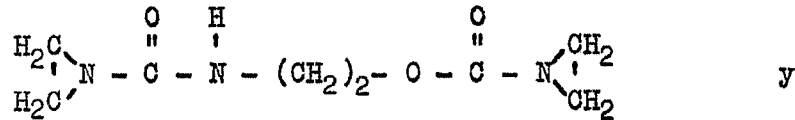
ritrita, los di-(N,N-etileno carbamatos) de glicoles de poli-  
propilen éterés, y el di-(N,N-etileno carbamato) de terefta-  
lato de B,B'-dihidroxietilo. Otros ejemplos de compuestos de  
N,N-etileno carbamato que se pueden utilizar, así como de  
5 métodos para preparar estos compuestos, están dados en las  
patentes USA 3.147.161; 3.162.617 y 3.162.618.

Ejemplos de compuestos orgánicos que tienen la for-  
mula general:

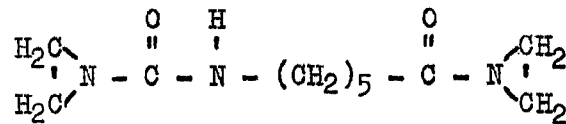


que se pueden utilizar en la práctica de este invento son:  
butil-N,N-etileno urea, octadecil-N,N-etileno urea, heptade-  
cencil-N,N-etileno urea, ciclohexil-N,N-etileno urea, fenil-  
N,N-etileno urea, toлил-N,N-etileno urea, hexametileno di-  
15 (N,N-etileno urea), p-fenileno-di-(N,N-etileno urea), 2,4-  
tolueno-di-(N,N-etileno urea), p,p'-di-fenil metano-di-(N,N-  
etileno urea), 1,5-naftileno-di-(N,N-etileno urea), N',N'-  
dietil-N,N-etileno urea, y N', N'-pentametileno-N,N-etileno  
urea. Los métodos para preparar estos y otros compuestos de  
20 N,N-etileno urea que se pueden utilizar, están dados en las  
patentes USA 2.265.416; 2.312.863; 2.327.760 y 2.390.165.  
Los compuestos de N,N-etileno urea en los que R' es un radi-  
cal hidrocarbonado o junto con R forma un radical de amina  
heterocíclica pueden ser preparados haciendo reaccionar el  
25 correspondiente compuesto de cloruro de carbamilo con etileno  
imina.

Similarmente, está dentro del alcance de este in-  
vento emplear compuestos orgánicos que contienen diferentes  
tipos de grupos que contienen N,N-etileno amida en la misma  
30 molécula, tales como:



5



10

Estos compuestos estabilizan los polímeros de uretano que contienen éster igual de adecuadamente que los compuestos anteriormente enumerados que contienen solo un único tipo de grupo estabilizador. Normalmente no son los compuestos estabilizadores elegidos a causa de su mayor costo por ser apreciablemente mas difíciles de sintetizar sin ninguna ventaja proporcionada.

15

Generalmente, cualquier compuesto orgánico que contenga un grupo de aziridina enlazado a través de su nitrógeno del anillo a un grupo carbonilo comunicará estabilidad mejorada contra la degradación hidrolítica cuando esté incorporado en polímeros de uretano que contengan enlaces éster en la cadena del polímero entre grupos uretano.

20

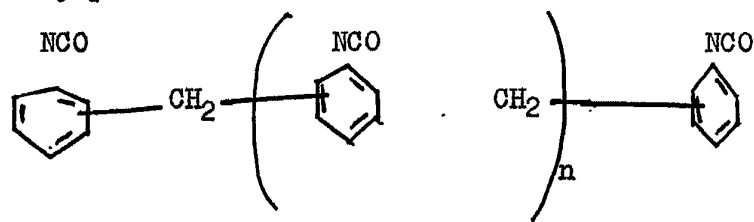
Los polímeros de uretano que contienen un enlace éster en la cadena fundamental del polímero, que son estabilizados por los compuestos que contienen N,N-etileno amida de este invento son, tal como se ha establecido anteriormente, ahora bien conocidos y ampliamente utilizados en la industria. Particularmente susceptibles de degradación hidrolítica son los poliuretanos que contienen en su cadena fundamental o intralínea un enlace éster derivado de un ácido alifático o alicíclico, tal como ácido maleico, 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 no son

30



composiciones polímeras rígidas o de tipo duro, es decir que tienen un valor de dureza de aproximadamente 90 Shore A. o menos. Los polimeros de uretano que contienen éster estabilizados por el método de este invento pueden ser termoplásticos o termoendurecibles, elastómeros o no elastómeros, de peso molecular alto, intermedio o bajo. Pueden ser preparados por cualquier método conocido con cualesquiera materiales disponibles conocidos.

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 contenga un enlace éster en la molécula que une entre si al menos 2 átomos de hidrógeno activo (tal como se determinan y definen por el Ensayo de Zerewitinoff). Ilustrativos de los poliisocianatos orgánicos utilizados 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, diisocianato de 1,5-naftaleno y poliisocianatos de la fórmula:



en la que n es un número entero mayor que 0. Los compuestos que contienen al menos 2 átomos de hidrogeno activo separados entre si en la molécula por enlaces éster, normalmente empleados son los poliesteres que contienen hidroxilo obtenidos por la reacción de condensación de alcoholes polivalentes tales como etilen glicol, 1,4-butanodiol, dietilen glicol,



propilen glicol, glicerina y pentaeritrita y ácidos policarboxílicos tales como los ácidos succínico, maleico, adípico, azelaico, ftálico, tereftálico y 1,2,4-benceno tricarboxílico, Adicionalmente los poliésteres pueden contener enlaces amida en la cadena si se emplean en la síntesis reaccionantes  
5           tales como etanolamina, piperazina, etilenodiamina, fenileno-diamina e 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 amina. Para 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 grupo éster entre los átomos de hidrógeno activo.  
10           Ilustrativos de tales compuestos son: glicerina, 1,4-butano-diol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritrita, trimetilolpropano, 1,4-dimetilolciclohexano, p,p'-difenilolpropano, bis-(B-hidroxietil) 1,4-fenileno éter, etilenodiamina, p-amino-anilina, 2,4-diaminotolueno, piperazina, hidroazina, polietilen éter polioles, polipropilen éter polioles y agua.  
15           20

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 de cloruro de ácido o un grupo de cloruro de carbamilo, en los que los dos grupos reactivos están separados entre sí en la molécula por un enlace éster. Ilustrativos  
25           de compuestos de poliamina utilizados son: etilenodiamina,  
30



1,4-butilenodiamina, piperzina, hidrazina, 1,4-diaminociclohexano, 2,4-toluenodiamina, bis-(p-aminociclohexil)metano.

5 Ilustrativos de compuestos orgánicos que contienen un enlace éster interpuesto entre los grupos reactivos son: las resinas de poliéster antes descritas que contienen al menos un grupo hidroxilo y uno o varios 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 de cloroformiato, cloruro de carbamilo o cloruro de ácido. Para preparar polímeros de uretano que contienen éster por este método se utiliza frecuentemente de manera adicional un tercer tipo de compuesto que contiene dos o mas grupos reactivos con amina seleccionados de la clase que consiste en grupos cloroformiato, cloruro de ácido o cloruro de carbamilo sin enlaces éster interpuestos entre ellos. Ejemplos de tales compuestos son los productos de reacción de fosgeno y cloruro de tionilo con hidroquinona, bis-fenol-A, etilen glicol, hexametilén glicol, 1,4-dimetilol ciclohexano, ácido adípico, ácido tereftálico, piperazina, hidroxietilanilina, polietilén eter glicol y poli-propilén eter glicol.

15 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 interfazil para dar un polímero intermedio o un producto acabado que contenga el polímero.

25 También son ilustrativas, pero no han de ser consideradas como limitadoras, las composiciones, procedimientos



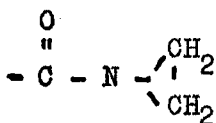
de síntesis, y utilizaciones finales para polímeros de uretano que contienen éster que pueden ser mejorados en su estabilidad hidrolítica por la incorporación de los compuestos particulares que contienen N,N-etileno amida de acuerdo con las enseñanzas de este invento y las descripciones contenidas en las patentes USA: 2.333.369; 2.621.166; 2.729.618; 2.962.470 y 3.043.807.

Para preparar las composiciones de este invento que tienen estabilidad hidrolítica mejorada, los compuestos que contienen N,N-etileno amida pueden ser incorporados a los polímeros de uretano que contienen éster de una cualquiera de un cierto número de maneras diferentes. Cuando se desea estabilizar un poliéster uretano termoplástico previamente formado, los compuestos estabilizadores que contienen N,N-etileno amida pueden ser incorporados en el polímero por la utilización de equipos de mezcla y tratamiento convencionales de plástico o de caucho tales como mezcladores Banbury, molinos de caucho de velocidad diferencial o extrusores de tornillo de tipo mezclador. Alternativamente, cuando el poliuretano ha de ser tratado como una solución de polímeros, los compuestos que contienen N,N-etileno amida pueden ser dispersados finamente o disueltos en el disolvente primeramente o en la solución de polímero final. En cualquiera de las técnicas de mezcla de sólidos o de soluciones, los mejores resultados se obtienen cuando el compuesto que contiene N,N-etilenoamida está dispersado homogéneamente en el poliéster uretano. Cuando en lugar de un polímero de uretano, se emplean reaccionantes formadores de poliuretano, los compuestos que contienen N,N-etilenoamida pueden ser incorporados a uno o más de los reaccionantes. Por ejemplo, el compuestos estabilizador es disuelto, si es solu-



ble, o es dispersado íntimamente, si es insoluble, en el poliisocianato o en el componente que contiene hidrogeno activo que reacciona con el poliisocianato para formar el poliuretano. A causa de que los grupos que contienen N,N-etileno amida del compuesto estabilizador pueden reaccionar con un átomo de hidrogeno 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 hidrogeno activo, la mezcla de manera deseable es hecha reaccionar prontamente con el poliisocianato para hacer minima 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 más 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 utilizada prontamente como la mejor manera para hacer mínima la reacción indeseable con el reaccionante de poliamina.

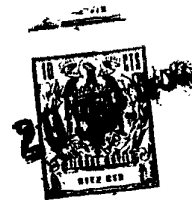
Aún cuando cantidades diminutas de los compuestos estabilizadores de este invento comunicarán algún beneficio, para alcanzar un nivel digno de mención de estabilidad hidrolítica es necesario incorporar el compuesto que contienen N,N-etilenoamida en el polímero de uretano que contiene éster en una cantidad suficiente para dar al menos 0,1 miliequivalentes del grupo que contiene etilenoamida.





por cada gramo del polímero de uretano final. Ya que la resistencia a la degradación hidrolítica mejora según aumenta la concentración del compuesto que contiene N,N-etilenoamida en el poliéster uretano, muchas aplicaciones pueden emplear de forma ventajosa mayores cantidades de los compuestos estabilizadores. Así, los compuestos que contienen N,N-etileno amida serán empleados frecuentemente en cantidades tales que haya presentes de 0,2 a 2,0 miliequivalentes del grupo que contiene N,N-etileno amida en cada gramo del polímero final de uretano que contiene éster. Incluso se pueden emplear mayores concentraciones en algunos casos en los que se desea una estabilización definitiva. La cantidad máxima está limitada como cosa práctica por consideraciones económicas y por la capacidad de lograr las propiedades físicas y químicas deseadas en las composiciones estabilizadas que contienen grandes cantidades de los compuestos que contienen N,N-etileno amida. Cuando el compuesto que contiene N,N-etileno amida es añadido a uno o varios de los reaccionantes formadores de poliuretano en vez de al polímero acabado, la cantidad de compuesto estabilizador a incorporar se determina totalizando el peso de todos los compuestos reaccionantes que se combinan para formar el polímero final de uretano que contiene éster.

A causa de que tal como se ha establecido anteriormente los compuestos que contienen N,N-etileno amida pueden reaccionar fácilmente con compuestos que contienen carboxilo, se prefiere que no esté presente una cantidad excesiva de compuestos que contengan grupos carboxilo, en el polímero final de uretano que contiene éster a estabilizar de acuerdo con el método de este invento. Lo más deseable es que no estén presentes mas 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 del compuesto de N,N-etileno amida, para compensar la cantidad que se consume en la reacción con el compuesto carboxílico. Similarmente, las consideraciones anteriores se aplican a la inclusión de cualesquiera materiales que contengan grupos fuertemente dadores de protones, tales como el grupo de ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). Normalmente, para lograr el máximo efecto estabilizador los materiales que contengan estos grupos deberán ser mantenidos en un mínimo en las composiciones de polímero final de uretano 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 contienen éster, colados obtenidos en una sola operación, que tienen las siguientes composiciones, fueron preparados y ensayados en cuanto a la estabilidad hidrolítica.

Ingredientes	Composición		
	A	B	C
Poliester *	200	200	200
Trimetilol-propano	6,44	6,44	6,44
Diisocianato de 2,4-tolueno	29,2	29,2	29,2
Hexametileno di-(N,N-etilenourea)	-	12	-
2,4-tolueno di(N,N-etilenourea)	-	-	12

\* Poliester = el producto de condensación de aproximadamente 10,25 moles de ácido adípico, 6,75 moles de etilen glicol y 4,5 moles de 1,4-butanodiol, para dar un poliester que tiene



un índice de hidroxilo de 56,2 y un índice de ácido de 1,64.

Los ingredientes fueron mezclados entre si a 92°C y después fueron colados en latas o moldes de estaño de 0,55 litros. Después de recubrir con nitrógeno y cerrar las latas o moldes los compuestos fueron curados durante 16 horas a 120°C en un horno de aire circulante. Para preparar estas composiciones, la hexameten-di-(N,N-etilenourea) fue disuelta en los reaccionantes mientras que la 2,4-tolueno-di-(N,N-etilenourea) fue dispersada en forma de un polvo finamente molido.

Después de curar, se cortaron tacos cilíndricos de 13 mm de diametro y 28 mm de longitud y fueron ensayados en cuanto a la dureza Shore A.

Los tacos fueron sumergidos entonces en agua mantenida a 93°C durante periodos variables de tiempo y se midió la resistencia a la degradación hidrolítica observando la dureza retenida tal como se indica en la tabla I.

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	-	-
48 horas	Destruído	38	40
72 horas	Destruído	35	36

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



su dureza original.

Ejemplo II.- La estabilización de un polímero de uretano que contiene éster con un compuesto de etileno amida está ilustrada en éste ejemplo.

5	<u>Ingredientes</u>	<u>Composición</u>	
		A	B
	Poliester *	32	32
	Trimetilolpropano	1	1
	diisocianato de p,p'-difenilmetano	6,9	6,9
10	di-(N,N-etileno)tereftalamida	-	1,6

\* Poliester = Sintetizado condensando aproximadamente 0,6 moles de etilen glicol y 0,4 moles de 1,4-butanodiol con un 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.

15 La composición A fue preparada mezclando los componentes de la receta entre si en una lata o molde de estano de 59 ml durante 10 minutos a 70°C hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. La composición B fue preparada de manera idéntica excepto que la di-(N,N-etileno)tereftalamida fue disuelta primeramente en el poliester y en el triol a 70°C antes de la adición del diisocianato.

20 Después de mezclar, ambas composiciones fueron coladas inmediatamente 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 de aire circulante.

25 Después del envejecimiento de ambas películas en agua a 95°C se observó que la película no estabilizada (composición A) fue destruída en un espacio de 72 horas mientras que la película que contenía el compuesto de etileno amida (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 ser tratado, y termoplástico fue compuesto, curado y ensayado de acuerdo con las siguientes recetas y procedimientos.

5

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Caucho de poliéster uretano <sup>‡</sup>	100	100
Acido estearico	0,2	0,2
10 DiCup 40C <sup>‡‡‡</sup>	4,5	4,5
Negro de humo HAF	25	25
Di-(N,N-etileno)tereftalamida	-	4

<sup>‡</sup> Caucho de poliester uretano = El producto de condensación de aproximadamente igual número de moles de diisocianato de p,p'-difenilmetano y un poliester similar al del Ejemplo I. Tenía una viscosidad Mooney de 50 (ML-4'-100°C).

15

<sup>‡‡‡</sup> DiCup 40C = (Marca Registrada de Hércules 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 vlocidad diferencial, de dos rodillos y fueron curadas a presión durante 20 minutos a 160°C en un molde para láminas de tracción de caucho normal. Las láminas de tracción curadas fueron envejecidas furante periodos de tiempo variables en agua a 93°C. Las propiedades de dureza y de esfuerzos y deformaciones de las muestras originales y envejecidas fueron determinadas y están dadas en la Tabla II.

25



TABLA II

Estado de Envejecimiento y propiedades	Composición A (Testigo)	Composición B (Estabilizada con di(N,N-etileno) tereftalamida)
5 <u>Propiedades originales</u>		
Shore A	67	67
Tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	350	339,5
Modulo (300%)	159,25	147
Alargamiento (%)	485	510
10 <u>24 horas en agua a 93°C</u>		
Shore A	58	66
Tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	238	297,5
Modulo (300%)	70	129,5
Alargamiento (%)	600	490
15 <u>48 horas en agua a 93°C</u>		
Shore A	38	57
Tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	80,5	231
Modulo (300%)	8,75	84
20 Alargamiento (%)	920	540
<u>72 horas en agua a 93°C</u>		
Shore A		47
Tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	Virtualmente licuado.	126
Modulo (300%)	No puede ser ensayado	35
25 Alargamiento (%)		610

Los resultados de estos experimentos ilustran las mejoras sustanciales que un compuesto de N,N-etileno amida comunica a un caucho de poliester uretano que es compuesto, preparado 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-azufre, o resinas de fenol y formaldehído, así como los curados con poliisocianatos o derivados de poliisocianatos.

5

Ejemplo IV.- Se preparó un prepolímero haciendo reaccionar durante 2 horas a 100°C, 700 g de un poliéster (el mismo poliéster que se utiliza en el Ejemplo II) y 118g de una mezcla 80/20 de diisocianatos de 2,4-tolueno y de 2,6-tolueno. A 814 g de este prepolímero se añadieron y mezclaron 23,4 g de 1,2,6-hexanotriol a una temperatura de 50°C. Se tomaron entonces porciones de cin (100) gramos de la composición de uretano líquida resultante y se compusieron ulteriormente de acuerdo con las siguientes fórmulas:

10

15	<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-etileno carbamato) de 1,4-dimetilenociclohexano	-	6,0	-
20	N,N-etilenobenzamida	-	-	6,0

20

En las composiciones B y C, los compuestos estabilizadores fueron disueltos primeramente en las composiciones de uretano líquidas a 50°C antes de la adición del catalizador de amina. Después de la adición y mezcla de la N-etilmorfolina, las tres composiciones fueron coladas sobre placas de vidrio en forma de películas de 0,175 mm de espesor y fueron curadas durante 25 16 horas a 70°C en un horno de aire circulante. Entonces las películas fueron desprendidas de las placas y fueron sumergidas en agua a 82°C. Mientras que después de 100 horas de envejecimiento el poliuretano testigo no retenía ninguna de sus 30

30



propiedades físicas originales, las composiciones B, estabili-  
zadas con el compuesto de N,N-etileno carbamato retenían el  
29% de su resistencia a la tracción original y el 38% de su  
módulo 300% inicial. La composición C que contenía el compues-  
to de N,N-etilenoamida retenía por otra parte el 21% de su re-  
sistencia a la tracción original y el 23% de su módulo 300%  
original.

Las composiciones estabilizadas de polímero de ure-  
tano que contiene éster de este invento pueden ser utilizadas  
ventajosamente en productos y aplicaciones sometidos a un am-  
biente que activa un tipo hidrolítico de degradación. Ya que  
las condiciones que originan o causan este tipo de degradación  
están presentes casi universalmente, las composiciones produ-  
cidas de acuerdo con este invento pueden mejorar el rendimien-  
to y resistencia al envejecimiento de una multitud de produc-  
tos hechos en su totalidad o en parte de polímeros de uretano  
que contienen éster incluyendo, por ejemplo, espumas rígidas  
y flexibles, adhesivos, recubrimientos, cubiertas de neumáti-  
co y productos industriales de caucho tales como juntas tóri-  
cas, juntas de estanqueidad, manguitos de caucho, mangueras,  
correas de transmisión y ruedas de carretón. En esta y otras  
aplicaciones las composiciones estabilizadas de polímero de  
uretano que contiene éster de este invento pueden ser emplea-  
das solas o en mezcla con otros polímeros de procedencia natu-  
ral o sintética o con ingredientes de composición tales como  
antioxidantes, pigmentos de refuerzo, materiales de carga ex-  
tendedores, plastificantes, agentes de curado, colorantes y  
similares.

La presente solicitud que corresponde a la presenta-  
da en Estados Unidos de América, con fecha 15 de Julio de 1965



bajo el número 472.350 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

10 1ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que tienen una resistencia mejorada a la degradación hidrolítica que comprenden un polímero de uretano que tiene un enlace ester en la cadena del polímero entre grupos uretanos, y un compuesto orgánico que tiene un grupo que contiene N,N-etileno amida.

15 2ª.- Las mejoras en la preparación de composiciones de la reivindicación 1, en las cuales el compuesto orgánico está conectado al grupo que contiene N,N-etileno amida por un átomo de carbono.

20 3ª.- Las mejoras en la preparación de composiciones de la reivindicación 1, en las cuales el enlace de grupo ester en el polímero de uretano está derivado de un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en un ácido alifático y un ácido alicíclico.

25 4ª.- Las mejoras en la preparación de composiciones de la reivindicación 2, en las cuales el grupo que contiene N,N-etileno amida del compuesto orgánico está seleccionado de la clase que consiste en un grupo N,N-etileno amida, un grupo



N,N-etileno carbamato y un grupo N,N-etielno urea.

5 5<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, en las cuales el grupo que contiene N,N-etileno amida del compuesto orgánico es un grupo N,N-etileno amida.

6<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, en las cuales el grupo que contiene N,N-etileno amida del compuesto orgánico es un grupo N,N-etileno carbamato.

10 7<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, en las cuales el grupo que contiene N,N-etileno amida del compuesto orgánico es un grupo N,N-etileno urea.

15 8<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el compuesto orgánico es 2,4-tolueno-di-(N,N-etileno urea).

9<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el compuesto orgánico es 2,6-tolueno-di-(N,N-etileno urea).

20 10<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el compuesto orgánico es hexametileno-di-(N,N-etileno urea).

25 11<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el compuesto orgánico es p,p'-difenilmetano-di-(N,N-etileno urea).

12<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el compuesto orgánico es 4,4'-díciclohexilmetano-di-(N,N-etileno urea).

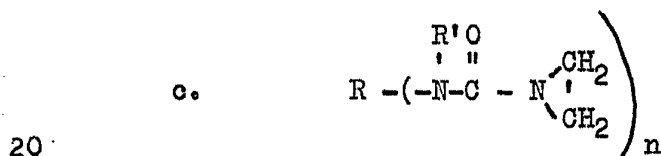
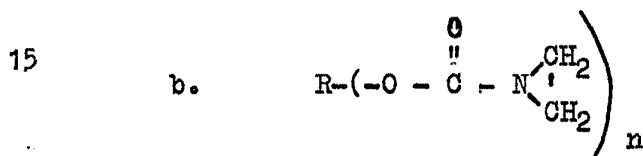
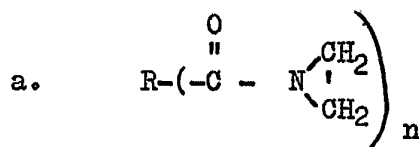
30 13<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el compuesto



orgánico es di-(N,N-etileno carbamato). de 1,4 dimetilenociclohexano.

14<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el compuesto orgánico es di-(N,N-etileno) tereftalamida.

15<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones que tienen una resistencia mejorada a la degradación hidrolítica que comprenden: un polímero de uretano que tiene un enlace ester en la cadena del polímero y un compuesto orgánico seleccionado a partir del grupo que consiste en:



25 donde 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 alcoholeno que juntamente con R forma un radical de amina heterocíclica; y n es un número entero de al menos 1.

30 16<sup>a</sup>.- Mejoras en la preparación de composiciones que tienen una estabilidad mejorada a la degradación hidrolítica que comprenden un polímero de uretano que tiene enlaces ester en la cadena de polímero que contiene una concentración estabilizadora de un compuesto orgánico que tiene un grupo



aziridina que está enlazado a través de su nitrógeno del anillo directamente a un grupo carbonilo.

5 17<sup>o</sup>.— Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que tienen una resistencia mejorada a la degradación hidrolítica.

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

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

Madrid,

P.A.

20 SEP. 1966

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

PSO/.