

384952

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA	Ref: Cas 278.
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE C 08	
SUBCLAS G	

384952



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la preparaci3n de poliuretanos insaturados.

=====

*Solicitante:* "MICHELIN & CIE (Compagnie G3n3rale des Etablissements Michelin)", entidad francesa, residente en Clermont-Ferrand, (Puy-de-D3me), Francia.

=====

El presente invento se refiere a elast3meros de tipo poliuretano vulcanizables con azufre, que presentan nuevas caracter3sticas de estructura y que poseen, en raz3n de su estructura particular, propiedades n3tamente mejoradas con respecto a las de los

5.



poliuretanos conocidos vulcanizables con azufre. Se refiere igualmente a la fabricación de estos nuevos poliuretanos y de las nuevas materias que entran en su fabricación.

5. Se sabe que para que un poliuretano sea vulcanizable con azufre es preciso que sea insaturado y presente una densidad suficiente de insaturaciones etilénicas, densidad muy superior a la que se encuentra en los poliuretanos vulcanizables únicamente con peróxidos. Esta
10. densidad es tal que existe al menos una insaturación para 8000 unidades de peso molecular, y con preferencia para 5000 unidades de peso molecular.

15. Se sabe por otra parte que la vulcanización con azufre de poliuretanos insaturados se efectúa con menor facilidad que la vulcanización con peróxidos, y que los vulcanizados poseen mejores propiedades en el uso de la vulcanización con peróxidos que en el de la vulcanización con azufre. Sin embargo, la vulcanización con azufre presenta grandes ventajas de comodidad. En particular,
20. un poliuretano vulcanizable con azufre puede ser trabajado con el mismo utillaje que sirve para trabajar elastómeros tradicionalmente vulcanizados con peróxidos. Del mismo modo, un poliuretano vulcanizado con azufre puede ser puesto en contacto con cualquier otro elastó-
25. mero vulcanizado con azufre, incluso a temperatura elevada. No es este el caso de los poliuretanos vulcanizables o vulcanizados con peróxidos cuyo trabajo exige precauciones molestas y que requieren servidumbres y limitaciones de empleo para evitar cualquier contacto con
30. azufre, productos azufrados o elastómeros vulcanizados

- 3849527



con azufre.

- Esto explica que se hayan ya realizado esfuerzos para atenuar los inconvenientes de los poliuretanos vulcanizables con azufre y en particular para mejorar su cinética de vulcanización y las propiedades de sus vulcanizados. Pueden ya obtenerse mejoras sustanciales por los medios descritos en las patentes francesas Nos. 1 484 729 y 1 486 448. Estas patentes describen poliuretanos que poseen una densidad de insaturaciones etilénicas que permiten la vulcanización con azufre y que poseen además una o dos insaturaciones etilénicas en cada extremo de cadena. La patente francesa No. 1 486 448 señala además que es ventajoso evitar que las insaturaciones etilénicas se concentren y sean agrupadas por ejemplo por dos o por cuatro, una distribución estadística muy preferible.
- 5.
- 10.
- 15.

- El presente invento tiene por objeto realizar, gracias a una particularidad de estructura, una nueva mejora de las propiedades de los poliuretanos vulcanizables con azufre.
- 20.

- Los poliuretanos insaturados vulcanizables con azufre según el invento se caracterizan por el hecho de que comprenden en cada extremo de cadena al menos tres y con preferencia cuatro dobles enlaces etilénicos.
- 25.
- Según una forma preferible del invento, los dobles enlaces etilénicos terminales van unidos en parte o en su totalidad a átomos de nitrógeno terciarios o a proximidad de átomos de nitrógeno terciarios.

- Como se ha indicado, es conveniente, de una forma general, concentrar enlaces etilénicos en una misma zona
- 30.



de la cadena. Como es bien sabido, los enlaces etilénicos aproximados son mucho menos reactivos que los enlaces etilénicos alejados entre sí. Es en estas condiciones sorprendentes en las que un aumento del número de enlaces etilénicos terminales puede conducir a una mejora de las propiedades de los vulcanizados. Esto no obstante es lo que la experiencia ha permitido constatar.

10. Por otra parte, se ha descubierto que utilizando dobles enlaces etilénicos unidos a átomos de nitrógeno terciarios se mejora sensiblemente la cinética de vulcanización con azufre.

Para obtener un poliuretano conforme al invento se hace reaccionar simultanea o sucesivamente:

15. - p moles de compuestos que presenten dos funciones reactivas con respecto a los isocianatos, que poseen en conjunto q insaturaciones etilénicas, seleccionadas entre los polímeros dihidróxidos insaturados, los polímeros dihidróxidos saturados y los compuestos de bajos pesos moleculares saturados o insaturados que posean dos funciones reactivas con respecto a los diisocianatos, con preferencia dos funciones alcohol;
20. - 2 moles de un compuesto que posee una sola función reactiva con respecto a los isocianatos, con preferencia una función alcohol, y que presenten al menos tres y con preferencia cuatro dobles enlaces etilénicos;
25. - p + 1 moles de diisocianatos orgánicos, escogiéndose el número p en función del peso molecular de los compuestos utilizados, para que el producto de adición de los compuestos citados tenga un peso molecu-
- 30.



lar  $W$  comprendido entre 40 000 y 100.000, y escogiéndose se el número  $q$  de forma que  $\frac{W}{q}$  esté comprendido entre 1000 y 8000 y con preferencia entre 3000 y 6000.

5. Por "polímero dihidroxilado" se entienden los poliésteres, los poliéteres, las poliesteramidas, los poliesteréteres utilizados habitualmente en la preparación de los poliuretanos, de un peso molecular generalmente comprendido entre 1500 y 3500.

10. Entre los compuestos de bajo peso molecular insaturados bifuncionales respecto de los diisocianatos, pueden escogerse en particular el aliloxipropanediol, el éter monoalílico del trimetilolpropano, el diéter alílico del pentaeritritol, la  $N$ -alildietanolamina, el éter monoalílico de la trietanolamina, el producto de reacción del alilglicidil éter con la  $N$ -metiletanolamina,
15. el alilpropanediol-1,3, los éteres alílicos, metalílicos o vinílicos de diaminofenoles, el ciclohexano-3 dimetanol-1,1, el metil-4 ciclohexeno-3 dimetanol-1,1, el hexadieno-1,5 diol-3,4, el penteno-1 diol-3,4,
20. el cotadieno-2,6 diol-4,5, los tioéteres alílicos tales como el tioalilpropanediol, etc.

- Entre los compuestos de bajos pesos moleculares bifuncionales con respecto a los isocianatos, pueden citarse los dioles, diaminas o amino-alcoholes saturados
25. tales como etileno glicol, propileno glicol, dietileno y trietileno glicol, butano-dioles, pentano-diol, hexano-diol, neopentil glicol, etanolamina, hexametilenodiamina, diclorobenzidina, metileno-bis(orto cloroanilina).

30. Entre los compuestos monofuncionales respecto de



los isocianatos y que comprenden tres o cuatro dobles enlaces, pueden citarse los productos derivados de los polioles (tetrol, pentol, hexol) en los cuales todas las funciones hidroxilas salvo una hayan sido esterificadas por un compuesto insaturado, por ejemplo el tri-aliloxipentaeritritol, el trialiloxihexanotetrol, el tetra-aliloxiarabitol.

- Entre los compuestos monofuncionales con respecto a los isocianatos y que comprenden tres o cuatro enlaces unidos a átomos de nitrógeno terciarios, pueden citarse los productos de reacción de la dialilamina con compuestos insaturados epoxidados y/o con alcoholes insaturados halogenados. Entre éstos pueden citarse N-dialilamino-1 aliloxi-3 propanol-2, N-N' bis (dialilamino)-1,3 propanol-2, nuevos compuestos de los cuales se indicará más adelante, en los ejemplos y de forma detallada, un método de preparación y las propiedades que permiten su identificación.
- 10.
- 15.

- Los poliuretanos según el invento pueden vulcanizarse por medio de un sistema vulcanizante que comprende, por 100 partes en peso de goma, de 1 a 3 partes de azufre, de 1 a 3 partes de mercaptobenzotiazol, de 2 a 6 partes de disulfuro de mercaptobenzotiazol, de 0,3 a 1 parte de activadores metálicos que comprenden los complejos de halogenuros de zinc y de disulfuro de mercaptobenzotiazol eventualmente asociado con estearato de cádmio. A una temperatura del orden de 155°C la duración de la vulcanización es del orden de 30 minutos en el caso en que los poliuretanos no comprendan dobles enlaces etilénicos unidos a átomos de nitrógeno; se halla
- 20.
- 25.
- 30.



comprendida entre 10 y 20 minutos cuando se utilizan dobles enlaces terminales unidos a átomos de nitrógeno. En este último caso puede efectuarse igualmente la vulcanización a una temperatura relativamente baja (135°C por ejemplo) en una duración todavía aceptable.

El invento se halla ilustrado por los ejemplos que siguen y que muestran de forma no limitativa cómo puede ponerse en práctica.

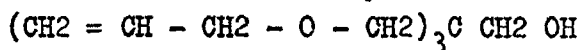
Ejemplo 1

10. Este ejemplo se refiere a un poliuretano que comprende en sus dos extremos de cadenas tres dobles enlaces etilénicos que forman parte de radicales del tipo aliloxi unidos a un mismo átomo de carbono.

15. A 10 kg de un poliadipato mixto de etileno glicol y de propileno glicol de peso molecular de 2780 se agrega:

- 293 g de aliloxipropanediol

- 76 g de trialiloxipentaeritritol



20. - 1490 g de metano difenil diisocianato.

Tras homogeneización y tratamiento al vapor durante dos horas a 120°C y maduración durante 5 días a 60°C, se obtiene un poliuretano de peso molecular próximo a 80 000 de plasticidad Mooney ML (144) a 100°C de

25. 65. Este poliuretano posee tres dobles enlaces en cada extremo de cadena y, en ésta, un doble enlace para 5000 unidades de peso molecular. Las proporciones molares corresponden aproximadamente a 24 moles de poliéster, 15 moles de aliloxipropanediol, 2 moles de trialiloxipentaeritritol y 40 moles de diisocianato. El poliuretano

30.



obtenido se identifica por la referencia A.

- Se prepara además un poliuretano, de referencia B) en condiciones idénticas salvo que se utiliza en lugar del trialiloxipentaeritritol, la cantidad equivalente, o sea 50,9 g, de dialiloxipropanol. El poliuretano B posee sensiblemente el mismo peso molecular y el mismo número de insaturaciones en la cadena que el poliuretano A, pero no comprende mas que dos dobles enlaces en cada extremo de cadena. Su plasticidad Mooney es por otra parte de 55.

Los poliuretanos A y B sirven de base a mezclas I y II según la fórmula siguiente (peso):

	I	II
Poliuretano A o B	100	100
15. Acido esteárico	0,3	0,3
Negro SAF	25	20
MBTS	3,4	1
MBT	1,7	1,5
MBZ	0,3	0,3
20. Azufre	1,3	1,5
Estearato de cadmio	0,5	0

(MBTS = disulfuro de mercaptobenzotiazol; MBT = mercapto benzotiazol; MBZ = complejo de bromuro de zinc y de disulfuro de mercaptobenzotiazol).

25. Tras vulcanización a 154°C durante 30 minutos, se observan las propiedades siguientes:



	IA	IB	IIA	IIB
Módulo (a 100 % de dilatación) kg/cm <sup>2</sup>	29,2	26,4	17,5	14,3
Pérdida histerética a 20°C, %	34,8	38	29,2	37,6
5. Alargamiento a la ruptura a 20°C, %	606	617	760	767
Fuerza de ruptura a 20°C, kg/cm <sup>2</sup>	390	390	439	404
Alargamiento a la ruptura a 100°C, %	635	578	826	825
10. Fuerza de ruptura a 100°C, kg/cm <sup>2</sup>	195	157	197	163
Compresión Set:				
24 horas a 20°C	10,6	10,8	11,7	13,5
24 horas a 100°C	52,2	61,7	63	71,4
72 horas a 100°C	70,2	78,2	77	85,2
15. Yerzley:				
Elasticidad	75,8	70,5	76,6	73
Deformación	1,96	3,15	2,32	3,34
Flexómetro:				
Compresión inicial	14,4	15,4	--	--
20. Calentamiento en°C	36	39	--	--
Deformación permanente	1,8	3,7	--	--

Como puede observarse, las mezclas IA y IIA presentan una superioridad marcada sobre las mezclas IB y IIB: la presencia de tres dobles enlaces terminales en lugar de dos enlaces terminales aporta una mejora considerable e inesperada.

Es fácil darse cuenta que la ventaja obtenida se halla relacionada con la vulcanización con azufre y que dos poliuretanos vulcanizables y vulcanizados con peróxido



dos, que ofrecen uno, dos y el otro tres dobles enlaces terminales, no presentan diferencias de propiedades tan marcadas, como muestra la experiencia siguiente:

Se prepara, en forma análoga a la descrita anteriormente, dos poliuretanos A' y B' a partir de:

- 10 kg de poliadipato mixto de etileno glicol y de propileno glicol de peso molecular 2800,
- 55,1 g de aliloxipropanediol,
- o bien 71,3 g de trialiloxipentaeritritol (poliuretano A'), o 47,9 g de dialiloxipropanol (poliuretano B'),
- 1020 g de metano difenil diisocianato.

Se obtienen poliuretanos de plasticidad Mooney ML (1+4) a 100°C de 49-50, que poseen en cada cadena un pequeño número de dobles enlaces (3 por término medio), y que poseen en el extremo de la cadena 3 dobles enlaces para el poliuretano A' y 2 para el poliuretano B'.

Se preparan mezclas que poseen la siguiente fórmula en peso:

- |     |   |   |     |
|-----|---|---|-----|
| 20. | - Poliuretano (A' o B')                   | = | 100 |
|     | - Acido esteárico                         | = | 0,3 |
|     | - Negro SAF                               | = | 25  |
|     | - DiCup 40 (peróxido de dicumilo al 40 %) | = | 5   |

25. Tras vulcanización a 154°C durante 30 minutos se observan las propiedades siguientes:



	<u>A'</u>	<u>B'</u>
Módulo (a 100 % de alargamiento) kg/cm <sup>2</sup>	27,5	28,3
Pérdida histerética % - a 20°C	18	16,8
5. a 60°C	14	12,4
Alargamiento a la ruptura % a 20°C	440	433
Alargamiento a la ruptura % a 100°C	263	250
10. Fuerza de ruptura (kg/cm <sup>2</sup> ) a 100°C	125	115
Compresión Set:		
24 horas a 20°C	1,8	1,7
24 horas a 100°C	7	7,8
15. 72 horas a 100°C	18,4	17
Flexómetro:		
Compresión inicial	14,3	13,7
Calentamiento en °C	25	23
Deformación permanente	0,4	0,5

20. Las propiedades de los dos elastómeros A' y B' son prácticamente idénticas, en tanto que las de los elastómeros A y B son muy diferentes.

Ejemplo 2

25. Este ejemplo se refiere a poliuretanos que comprenden en sus dos extremos de cadena tres dobles enlaces etilénicos dos de los cuales van unidos a un átomo de nitrógeno terciario por intermedio de un pequeño número de átomos de carbono.

30. En el presente ejemplo se introducen los tres <sup>dobles</sup> enlaces terminales en la molécula del poliuretano por medio





Preparación a partir de aliloxi-1-cloro-3 propanol-2.

Una mezcla equimolecular de dialilamina y de aliloxi-1-cloro-3 propanol-2 disuelta en un disolvente inerte tal como un alcohol es llevada a ebullición a reflujo durante 6 horas. Tras refrigeración, se libera el clorhidrato formado por adición de la cantidad correspondiente de sosa o de potasa. Después de la filtración de la sal formada y evaporación del disolvente, se destila el producto de reacción. El rendimiento es de 68 %.

Así, 48,5 g (0,5 mol) de dialilamina y 75 g (0,5 mol) de alil-oxi-1 cloro-3 propanol-2 en 150 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico son llevados a ebullición durante 6 horas. Tras adición de 20,5 g de sosa, filtración, evaporación del disolvente, se obtiene por destilación al vacío 72 g de N(dialil)amino-1 aliloxi-3-propanol-2.

El aliloxi-1 cloro-3 propanol-2 se obtiene por reacción de alcohol alílico en epiclorhidrina. Puede servir para preparar alil glicidil éter con un rendimiento de 85 %.

Este segundo método de preparación, aunque proporciona un rendimiento inferior (68 % contra  $\frac{85}{100} \times \frac{87}{100} = 74$  % por el método directo), posee la ventaja de ser más rápido. La pureza de los productos obtenidos es equivalente en ambos métodos.

Preparación del poliuretano.

A 10 kg de poliadipato mixto de etileno-glicol y de propileno glicol de peso molecular 2850, se agrega:

384952



- 292,5 g de aliloxipropanediol
- 62,3 g de N-dialilamino-1 aliloxi-3 propanol-2
- 1470 g de metano difenil diisocianato.

- Tras homogeneización y tratamiento al vapor durante 48 horas a 90°C se obtiene un poliuretano que posee un peso molecular de aproximadamente 80 000 y de viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C de 48. Este poliuretano comprende en su cadena una insaturación etilénica todas las 5000 unidades de peso molecular, y en los dos extremos de la cadena tres dobles enlaces de los cuales dos van unidos a un átomo de nitrógeno, no estando separados más que por un átomo de carbono. Las proporciones indicadas vienen a utilizar para 24 moles de poliéster aproximadamente 15 moles de aliloxipropanediol, 2 moles de N-dialilamino-1-aliloxi-3 propanol-2 y 40 moles de diisocianato.
- 5.
- 10.
- 15.

- Al lado del poliuretano A citado anteriormente, se prepara un poliuretano de referencia B de forma idéntica, pero reemplazando el N-dialilamino-1 aliloxi-3 propanol-2 por 50,8 g de dialiloxipropanol, o sea la cantidad molármente equivalente. Se obtiene un poliuretano cuyos peso molecular, grado de insaturación y Mooney, son idénticos, pero que no posee mas que dos dobles enlaces terminales químicamente unidos a átomos de carbono.
- 20.
- 25.

Preparación de las mezclas y vulcanización,

Se utilizan los poliuretanos A y B citados para fabricar mezclas según la fórmula I siguiente (en peso):

	Poliuretano A o B	100
30.	Acido esteárico	0,3



	Negro SAF	25
	MBTS	3,4
	MBT	1,7
	MBZ	0,3
5.	Azufre	1,7
	Estearato de cadmio	0,5

La mezcla IA es vulcanizada a 154°C en 20 minutos solamente; la mezcla IB en 30 minutos a la misma temperatura.

10. Se prepara igualmente según la fórmula II, que no difiere de la fórmula I más que por la supresión del estearato de cadmio, mezclas IIA y IIB. Estas mezclas son vulcanizadas a 140°C, la mezcla IIA en 35 minutos, la mezcla IIB en 80 minutos.

15. Propiedades de los vulcanizados.

La tabla que sigue facilita las propiedades de los vulcanizados:

	<u>IA</u>	<u>IB</u>	<u>IIA</u>	<u>IIB</u>
20. Módulo (a 100 % de alargamiento) - kg/cm <sup>2</sup>	28	28	28	29,6
Dureza ISO	74	75	74	75
Pérdida histerética en %				
a 20°C	33,9	36,8	31,8	33,8
a 60°C	27	28,4	26,6	26,6
25. Alargamiento a la ruptura en %				
a 20°C	580	560	657	627
Fuerza de ruptura en kg/cm <sup>2</sup>				
a 20°C	346	344	387	372
30. Alargamiento a la ruptura en %				
a 100°C	638	515	670	615



	<u>IA</u>	<u>IB</u>	<u>IIA</u>	<u>IIB</u>
Fuerza de ruptura en kg/cm <sup>2</sup> a 100°C	207	143	224	197

Flexómetro:

5.	compresión inicial	13,2	13,2
	calentamiento en °C	31	34
	deformación permanente	3,1	2,9

10. Como puede verse, las propiedades de las mezclas A son nétamente superiores a las de las mezclas B, aunque hayan sido vulcanizadas en un tiempo nétamente más corto.

Ejemplo 3

15. Este ejemplo es análogo al ejemplo 2 y muestra la fabricación de un poliuretano con tres dobles enlaces terminales a partir de un poliéster insaturado, y no de un poliéster saturado como en el ejemplo 2.

20. Se prepara un poliuretano A según el invento a partir de un poliéster mixto insaturado de etileno glicol, propileno glicol y aliloxipropanediol, de peso molecular 2610 y de tasa de insaturación correspondiente a un doble enlace para 4320 unidades de peso molecular.

A 10 kg de este poliéster se agrega:

- 66,7 g de N-dialilamino-1 aliloxi-3 propanol-2
- 990 g de metano difenil diisocianato.

25. Tras homogeneización y después tratamiento al vapor durante 24 horas a 120°C y maduración durante 5 días a 60°C, se obtiene un poliuretano insaturado A de peso molecular de aproximadamente 70 000, de viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C de 64. Este poliuretano comprende tres

30. dobles enlaces en cada extremo de la cadena, de los cuales



- 17 - 384952

dos van unidos y se hallan a proximidad de un átomo de nitrógeno.

5. Se prepara un poliuretano como referencia B operando de la misma forma y con los mismos productos salvo que se utiliza en lugar del N-dialilamino-1 aliloxi-3-propanol-2, una cantidad molármente equivalente, o sea 54,3 g, de dialiloxipropanol. El poliuretano de referencia B posee una estructura que no difiere de la del poliuretano A según el invento más que por la presencia de dos dobles terminales no unidos a átomos de nitrógeno, en lugar de tres dobles enlaces terminales, algunos unidos y próximos a los átomos de nitrógeno.
- 10.

Se preparan, con los poliuretanos así obtenidos, mezclas utilizando la fórmula I del ejemplo 2.

15. Las mezclas son en este caso vulcanizadas a 154°C, utilizando la mezcla el poliuretano A en 20 minutos, utilizando la mezcla el poliuretano B en 30 minutos, habiéndose escogido estos tiempos para obtener propiedades óptimas.

20. La tabla que sigue facilita las propiedades de los vulcanizados:

	A	B
Módulo a 100 % de alargamiento kg/cm <sup>2</sup>	22,2	23,2
Dureza ISO	69	70
25. Pérdida histerética en % a 20°C	27,7	33
a 100°C	20,9	26
Alargamiento a la ruptura en %		
a 20°C	637	607
Fuerza de ruptura en kg/cm <sup>2</sup> a 20°C	375	331
30. Alargamiento a la ruptura en % a 100°C	191	135





obtiene con un rendimiento de 81 %. Así, 291 g (3 moles) de dialilamina y 279 g (3 moles) de epíclorhidrina son mezclados y abandonados durante 60 horas. Por destilación se obtiene 460 g de N-dialilamino-1 cloro-3 propanol-2, cuyas temperaturas de ebullición bajo presión de 0,07 mm de mercurio e índice de refracción para la raya D del sodio a 25°C son:

$$Eb_{0,07} = 56^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4820$$

5. En una segunda etapa el derivado clorado es tratado en solución en éter a la temperatura ordinaria, y después a reflujo, ya sea por una solución acuosa de sosa o de potasa, o bien por sosa o potasa en polvo.

10. Así, a 76 g (0,4 mol) de N-dialilamino-1 cloro-3 propanol-2 en solución en 100 cm<sup>3</sup> de éter, se agrega gota a gota a temperatura ordinaria 28 g de potasa en solución en 40 cm<sup>3</sup> de agua. Cuando se ha terminado la adición, se deja reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente, agitándose fuertemente la mezcla, y después se lleva a reflujo durante tres horas. Tras enfriamiento, decantación y evaporación del disolvente, se recogen por destilación 46,5 g de dialilamino-1 epoxi-2,3 propano cuyas temperaturas de ebullición e índice de refracción son:

$$Eb_{10} = 78^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4600$$

15. Los valores epoxi calculados y encontrados son respectivamente de 0,653 y 0,65.

20. En una tercera etapa, se pone a reaccionar el derivado epoxi con dialilamina. Una mezcla equimolecular de dialilamina y de dialilamino-1 epoxi-2,3 propano en solución en acetona o metil etil cetona es llevada a ebu

30.



llición en presencia de cantidades catalíticas de aminas terciarias. Tras enfriamiento y evaporación del disolvente, se destila en vacío el producto de reacción. El rendimiento es de 85 %.

5. Así, 153 g de dialilamino-1 epoxi-2,3 propano (1 mol) y 97 g de dialilamina (1 mol) en 100 cm<sup>3</sup> de metil-etil-cetona son llevados a ebullición durante 15 horas en presencia de 2 g de DABCO. Por destilación se recogen 212 g de N-N' bis(dialilamino)-1,3 propanol cuyas temperaturas de ebullición e índice de refracción son:
- 10.

$$Eb_{0,15} = 90^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4775$$

- El análisis revela la presencia de un grupo hidroxilo para 250 unidades de peso molecular, como la fórmula del producto permite prever.
- 15.

Es posible preparar el N-N' (dialilamino)-1,3 propanol-2 por un método más rápido que da mejores rendimientos haciendo reaccionar el N-dialilamino-1 cloro-3 propanol-2 directamente sobre la dialilamina.

20. Preparación del poliuretano.

Se prepara un poliuretano A según el invento utilizando:

- 10 kg de un poliéster mixto saturado de etilenoglicol y de propileno glicol de peso molecular de 2760
- 25. - 294 g de aliloxipropanediol
- 74,1 g de N-N' bis(dialilamino)-1,3 propanol-2
- 1,48 kg de metano difenil diisocianato.

- Tras homogeneización y tratamiento al vapor durante 24 horas a 90°C se obtiene un poliuretano de peso molecular 80 000, y de viscosidad Mooney ML (1+4) a
- 30.

384952



100°C de 68. Este poliuretano posee en la cadena aproximadamente una insaturación etilénica para 5000 unidades de peso molecular. Posee en cada extremo de cadena 4 dobles enlaces unidos dos a dos a un átomo de nitrógeno.

- 5. Las proporciones molares de los productos utilizados corresponden aproximadamente a 24 moles de poliéster, 15 moles de aliloxipropanediol, 2 moles de compuesto insaturado nitrogenado, 40 moles de diisocianato.

- 10. Se prepara por otra parte un poliuretano de referencia B de forma idéntica pero utilizando en lugar de N-N' bis(dialilamino)-1,3 propanol-2 la cantidad molar equivalente, ó sea 51 g de dialiloxipropanol. Se obtiene un poliuretano B cuya estructura no difiere de la del poliuretano A mas que por la presencia de dos dobles enlaces terminales no unidos a átomos de nitrógeno, en lugar de cuatro dobles enlaces terminales unidos a átomos de nitrógeno. La viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C es de 55.

Preparación de las mezclas y vulcanización.

- 20. Se utilizan los poliuretanos A y B para preparar mezclas según la fórmula siguiente en peso:

Elastómero A o B	100
Acido esteárico	0,3
Negro SAF	25
MBTS	3,4
MBT	1,7
MBZ	0,6
Azufre	1,7

- 25.
- 30. Se realiza la vulcanización a 154°C y se sigue por medio del reómetro Monsanto. La mezcla A presenta un mó-



5. dulo de cizallamiento que corresponde a 90 % de su valor máximo en 12 minutos sólomente. Para la mezcla B, se precisan 27 minutos para lograr este resultado. A 134°C, la mezcla A alcanza un módulo igual a 90 % del máximo en 28 minutos sólomente, o sea casi el mismo tiempo que para la mezcla B a 154°C. Si se reduce la cantidad de MBZ, la vulcanización es más larga, tanto para la mezcla A como para la mezcla B y sobre todo para esta última.

10. Las propiedades de los vulcanizados se indican a continuación:

	<u>A</u>	<u>B</u>
Módulo a 100 % de alargamiento - kg/cm <sup>2</sup>	25,7	26,5
Dureza ISO	75	73
15. Pérdida histerética en % a 20°C	29	35,5
a 60°C	22,5	28,4
Alargamiento a la ruptura en % - a 20°C	670	653
Fuerza de ruptura en kg/cm <sup>2</sup> a 20°C	453	428
Alargamiento a la ruptura en % - a 100°C	800	605
20. Fuerza de ruptura en kg/cm <sup>2</sup> - a 100°C	302	187

25. Como puede comprobarse, el poliuretano A según el invento presenta propiedades nétamente mejoradas con relación a la muestra de referencia B, debiéndose estas mejoras, aunque vulcanizado en un tiempo nétamente más corto, tanto en la cinética de la vulcanización como en las propiedades de los vulcanizados, a la estructura diferente de los extremos de cadena.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe



- hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 27 de octubre de 1969, bajo el número 69 36838, acogiendo se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España, sobre:
5. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIURETANOS INSATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de poliuretanos insaturados, vulcanizables con azufre, del tipo que comprenden en cada extremo de cadena tres y con preferencia cuatro dobles enlaces etilénicos, caracterizado porque se hace reaccionar en una o varias etapas:
15. a) p moles de compuestos que presentan dos funciones reactivas con respecto a los isocianatos y que poseen en conjunto q insaturaciones etilénicas, escogidas entre los polímeros dihidroxilados insaturados y los compuestos de bajo peso molecular saturados o insaturados que tengan dos funciones reactivas con respecto a los diisocianatos, con preferencia dos funciones alcohol,
20. b) 2 moles de un compuesto que presenta una sola función reactiva con respecto a los isocianatos, con preferencia una función alcohol, y que comprende tres y, preferentemente cuatro dobles enlaces etilénicos,
25. c) p + 1 moles de diisocianatos orgánicos,
30. escogiéndose el número p en función del peso molecular de

ME



los compuestos utilizados para que el producto de adición de los compuestos citados tenga un peso molecular  $W$  comprendido entre 40 000 y 100 000 y escogiéndose el número  $q$  de forma que  $\frac{W}{q}$  se halle comprendido entre 1000 y 8000 y con preferencia entre 3000 y 6000.

5.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca racterizado porque el compuesto que se indica en b) es un derivado de un poliol en el cual todas las funciones hidróxilas salvo una han sido eterificadas por un compuesto insaturado.

10.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca racterizado porque el compuesto b) se elige de entre trialiloxipentaeritritol, trialiloxihexanotetrol y tetraaloliloxiarabitol.

15.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca racterizado porque el compuesto que se indica en b) es el producto de la reacción de dialilaminay de un compuesto insaturado epoxidado, o de la reacción de dialilamina con un alcohol insaturado halogenado.

20.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca racterizado porque el compuesto b) es N-dialilamino-1--aliloxi-3 propanol-2.

25.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca racterizado porque el compuesto b) es N-N' bis(dialilamino)-1,3 propanol-2.

ME



7ª.- Procedimiento para la preparación de poliuretanos insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

27 OCT. 1970

MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements Michelin.

L. GOMEZ ACEBO Y MOLINA  
a. B. Firmado: F. Hernández Rub

ME