



389202

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Le A 12 856-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de elastómeros estabilizados de poliuretanos segmentados.

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

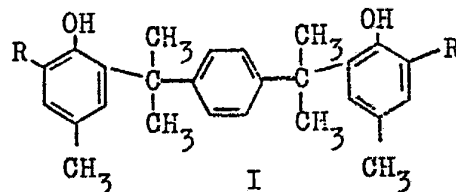
El objeto de la invención es un procedimiento para la estabilización de poliuretanos, preferentemente hilos y láminas de elastómeros de poliuretano, contra la disociación y el decoloramiento por los efectos de la luz o bien de los rayos ultravioleta, oxígeno,

5.



389202² -

agentes atmosféricos (por ejemplo, óxidos de nitrógeno) y el calor, bajo adición de bisfenoles de fórmula general I



- en la que R significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, que en caso dado está sustituido por restos de alquilo inferior, así como un resto aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, como estabilizadores, así como en caso dado una mezcla de estabilizadores de los bisfenoles arriba mencionados y estabilizadores de ultravioleta, preferentemente derivados de un 2-(2'-hidroxi-fenil)-benzotriazol.
- 5.
- 10.

- Los poliuretanos, preparados generalmente a partir de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, poliisocianatos y agentes alargadores de cadena y que tienen amplia aplicación en forma de materiales espumados, elastómeros, recubrimientos, láminas o hilos elastómeros, son - en dependencia hasta cierto grado de sus componentes constituyentes - inestables a los efectos de la luz, así como también en parte a las temperaturas elevadas, por lo que disminuyen su resistencia, presentándose además en muchos casos adicionalmente un fuerte decoloramiento de los poliuretanos.
- 15.
- 20.

Se ha intentado lograr repetidas veces, mediante la adición de antioxidantes en sí conocidos, por ejemplo,

389202



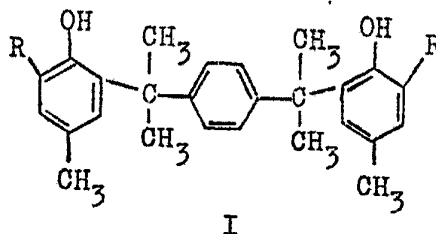
- 3 -

a base de fenol, una protección contra el decoloramiento y disociación, pero esta estabilización por lo general no es suficiente.

- Se ensayaron como estabilizadores, por ejemplo, los
5. fenoles, tales como el 4,4'-alquiliden-bis-(6-terc.butil)-m-cresol, el 2,6-diterc.butil-4-metil-fenol o el 4,4'-metil-bis-(2,6-diterc.butilfenol), pero estos, muestran una decoloración inicial perturbadora o un fallo en la protección contra la decoloración bajo los efectos de la luz o
 10. de los agentes atmosféricos. Además también se han propuesto como estabilizadores los polifenoles, por ejemplo el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-diterc.butil-4-hidroxibencil)-benceno (DAS 1 243 866). Además se mencionan una serie de compuestos fenólicos que junto con hidroxibenzo-
 15. fenonas han de ser adecuados para la estabilización de poliuretanos (DAS 1 106 490). La eficacia de estos estabilizadores fenólicos no es sin embargo suficiente. No son estables al lavado y tienen un color propio que, por ejemplo, para hilos de elastómero blancos, son inaceptables.
 20. Se han hallado ahora una nueva clase de estabilizadores fenólicos que, debido a su estructura típica, permiten una estabilización altamente eficaz de los poliuretanos, al mismo tiempo que estos estabilizadores son incoloros, no provocan ninguna decoloración en los poliuretanos y pro-
 25. ducen una protección considerablemente mejorada contra la decoloración y la disociación bajo los efectos de luz visibles y/o ultravioleta y/o agentes atmosféricos (tales como oxígeno, nitrógeno o gases de combustión). Además, las sustancias se disuelven bien en los elastómeros de poliuretano y no cristalizan en su superficie.
 - 30.



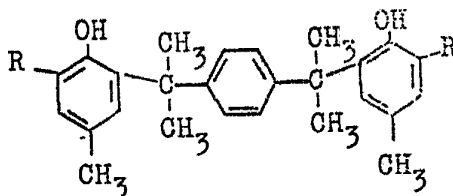
Otro objeto de la invención es el empleo de un 0,01 a 10 % en peso de los bisfenoles de fórmula general I



5. en la que R significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 18 átomos de carbono (preferentemente un resto alquilo con 9 átomos de carbono), un resto cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, que en caso dado está sustituido por restos alquilo inferior, así como restos de aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, como estabilizadores para elastómeros de poliuretano segmentados, contra la decoloración y disociación de su resistencia.
- 10.

15. Como restos R pueden mencionarse por ejemplo: los restos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.butilo, terc.butilo, amilo, isocamilo, hexilo, isohexilo, isooctilo, isononilo; los restos ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, α -metilciclohexilo; los restos de bencilo, α -metilbencilo, α , α - dimetilbencilo.

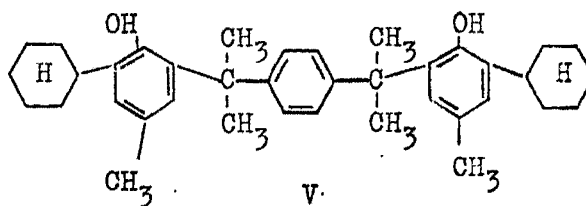
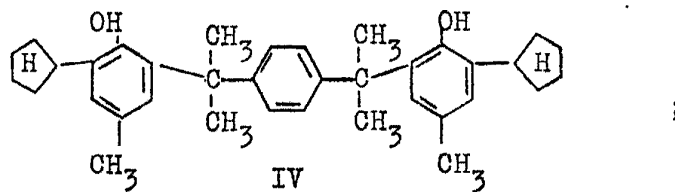
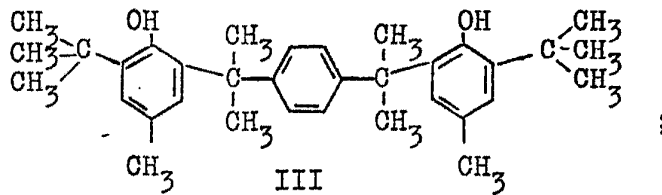
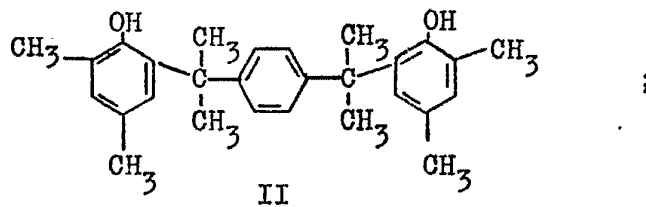
Preferentemente se emplean los bisfenoles de fórmula general





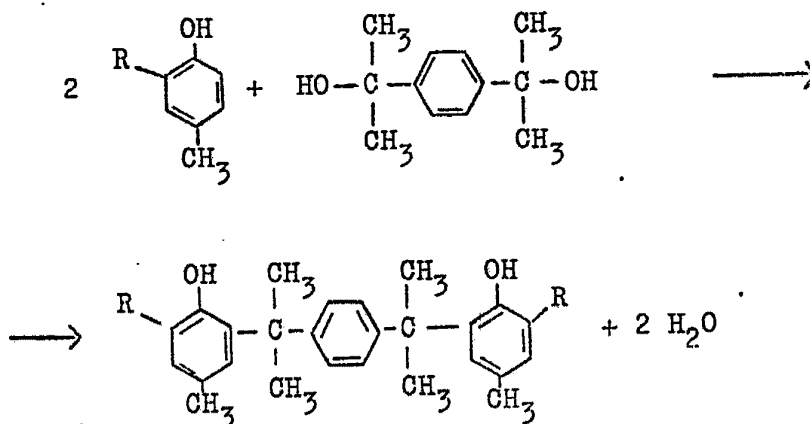
en la que R significa un grupo metilo, t-butilo, ciclo-
pentilo o ciclohexilo, en cantidades de un 0,05 a un 5,0%
en peso, referido al elastómero de poliuretano.

5. Preferentemente se emplean un 0,2 a 3 % en peso
de los siguientes estabilizadores, referidos a los elas-
tómeros de poliuretano:





- Los α, α' -bis-(2-hidroxifenil)-1,4-diisopropilbencenos de la presente invención, que a continuación se denominan brevemente como bis-fenoles, representan nuevos compuestos que se pueden obtener por reacción de
5. α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno con 4-metil-fenoles orto-sustituídos, por disociación de agua, en presencia de catalizadores de deshidratación, por ejemplo, según la siguiente fórmula de reacción:



10. en cuya fórmula R tiene los significados ya indicados para la fórmula I.

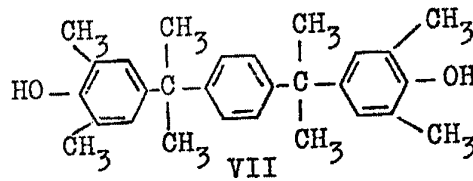
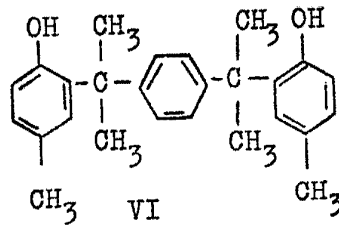
15. La mejora esencial, que se logra mediante el empleo de los nuevos bis-fenoles, se demuestra mediante ensayos comparativos con un fenol mononuclear, usual en el mercado, el 2,6-di-terc.butil-p-cresol, un fenol binuclear, el metilen-bis-(2-hidroxi-3-terc.butil-5-metilfenol, y un fenol trinuclear, el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencil)-benceno (X). En otros dos ejemplos, en los cuales se emplearon un bis-fenol sin sustituir en las posiciones orto (VI) y, además, un bis-fenol
20. con grupos OH en la posición p (VII) (tal y como se descri

389202

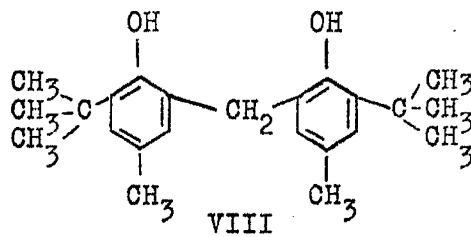
- 7 -



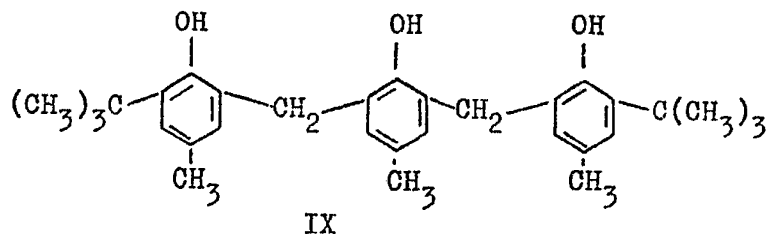
ben en la patente belga nº 604 516), se demuestra como el efecto depende en gran escala de la constitución de los bis-fenoles.

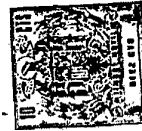


5. Se demuestra, entre otros, que los fenoles de constitución similar, frecuéntemente empleados como estabilizadores, pero que, sin embargo, en lugar de la agrupación $-C(CH_3)_2$ llevan sólomente una agrupación $-CH_2$ entre los núcleos bencénicos, por ejemplo, los bis- o tris-fenoles, tales como



6



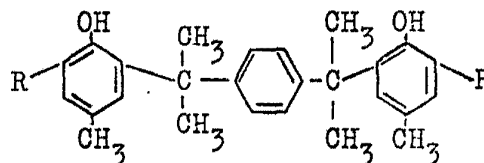


- tienen, en comparación con los estabilizadores de la presente invención, bajo la exposición a los rayos ultravioleta, un coloramiento propio (amarillo) y que por lo tanto son inadecuados para la estabilización de poliuretanos incoloros.
5. Además, los bis-fenoles de la presente invención tienen una mejor estabilización contra la disociación que, por ejemplo, el estabilizador fenólico conocido, el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-di-terc.butilbencil)-benceno (según DAS 1 243 856). Con una
10. modificación relativamente reducida de la estructura de los fenoles de la presente invención, por ejemplo, un desplazamiento de los restos alquilo, se observan efectos de estabilización considerablemente más reducidos o, en parte, asimismo coloraciones amarillo (veanse los ensayos comparativos).
15. La estabilización tan significativamente eficaz para los elastómeros de poliuretano con los compuestos fenólicos especiales de la presente invención era sorprendente y no de prever.
20. Sorprendentemente la eficacia de los fenoles no está limitada a la presencia de un resto terc.alquílico en la posición o hacia el grupo hidroxilo, pues los compuestos con resto alquilo secundario o primario tienen una eficacia igual de buena.
25. Otro objeto de la presente invención es el empleo de un 0,05 a 5,0 % en peso de una mezcla de estabilizador compuesta de
- a) bis-fenoles, según la presente invención y, adicionalmente,
30. b) 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, para la estabiliza



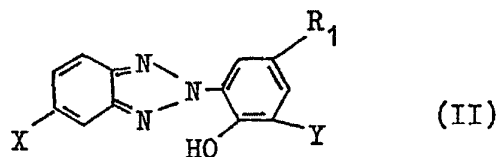
ción de poliuretanos.

Como bis-fenoles se emplean aquellos de la siguiente fórmula I)



en la que R tiene el significado ya mencionado.

5. Como 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles se emplean aquellos de la siguiente fórmula:



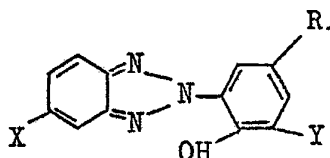
Aquí significan X hidrógeno, alquilo, halógeno, Y significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o un resto alquileno con heteroátomos, preferentemente un resto alquilo terciario, por ejemplo, terc.butilo, terc.amilo, terc.dodecilo, R₁ significa hidrógeno o un alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, iso-propilo, terc.butilo, terc.amilo, terc.octilo, terc.dodecilo.

15. La mezcla se emplea en una proporción en peso de los compuestos a) y b) de 1:10 a 10:1, con lo cual los elastómeros de poliuretano sufren una estabilización sinérgicamente eficaz contra decoloramientos y disociación por los efectos de la luz, calor y agentes atmosféricos.
- 20.



El empleo de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles como aditivos estabilizadores en los polímeros ya es en si conocido, pero como únicos estabilizadores totalmente insuficientes. También una combinación de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-diterc.butil-4-hidroxibencil)-benceno o 1,2,4,5-tetrametil-3,6-bis-(3,5-diterc.butil-4-hidroxibencil)-benceno para la estabilización de poliuretanos segmentados se describe en la publicación de solicitud de patente holandesa NE 6 509 745. Estos aditivos tienen un cierto efecto protector, si bien no suficiente, quedando por lo tanto la necesidad hacia una estabilización estable, altamente eficaz de los elastómeros, especialmente de los hilos elastómeros.

En forma preferente se emplean como compuesto (b) los benzotriazoles de la fórmula siguiente:



en la que X significa hidrógeno o cloro, Y significa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente terc.alquilo, por ejemplo, terc.butilo, terc.amilo, o un resto -N-metilen-ftalimido y R₁ significa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, terc.butilo, terc.amilo.

Como agentes protectores contra la luz a base de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol son de mencionar, por ejemplo, los compuestos siguientes:

389202



- 11 -

- 2-(2'-hidroxi-5'-metil-pentil)-benzotriazol,
2-(2'-hidroxi-5'-metil-pentil)-5-cloro-benzotriazol,
2-(2'-hidroxi-3'-terc.butil-5-metil-pentil)-benzotriazol,
2-(2'-hidroxi-3'-terc.butil-5-metil-pentil)-5-cloro-ben-
5. zotriazol,
2-(2'-hidroxi-3'-metil-5-terc.butil-pentil)-benzotriazol,
2-(2'-hidroxi-3'-metil-5-terc.butil-pentil)-5-cloro-ben-
zotriazol,
2-(2'-hidroxi-3',5'-dimetil-pentil)-benzotriazol,
10. 2-(2'-hidroxi-3',5'-dimetil-pentil)-5-cloro-benzotriazol,
2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.butil-pentil)-benzotriazol,
2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.butil-pentil)-5-cloro-benzo-
triazol,
2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.amil-pentil)-benzotriazol,
15. 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.amil-pentil)-5-cloro-benzo-
triazol,
2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.octil-pentil)-benzotriazol,
2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.octil-pentil)-5-cloro-benzo-
triazol,
20. 2-(2'-hidroxi-3'-N-metilen-ftalimido)-benzotriazol.

- Otros hidroxifenilbenzotriazoles adecuados se men-
cionan, por ejemplo, en las publicaciones de solicitud
de patente alemanas 1 213 408, 1 213 409, 1 213 410 o
bien en la patente US 3 213 058. Se pueden emplear simul-
25. táneamente los conocidos estabilizadores de poliuretano
(vease, por ejemplo, la publicación de sol. de patente
alemana 1 157 386).

- Los poliuretanos elásticos a estabilizar, que en
caso dado se presentan en forma espumada, se pueden obte-
30. ner según procedimientos en si conocidos y de productos de



- partida asimismo conocidos. Los poliuretanos se obtienen, por lo general, por reacción de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular (por ejemplo, poliésteres o poliéteres con un peso molecular de unos 500 a 5.000, productos de fusión preferentemente inferiores a 60°C) y poliisocianatos alifáticos, aralifáticos o aromáticos (preferentemente diisocianatos aromáticos, tales como toluilendiisocianato o difenilmetan-4,4'-diisocianato) así como los llamados agentes prolongados de cadena, es decir, compuestos de bajo peso molecular (peso molecular, por ejemplo, 18 a 400) con dos o varios grupos reactivos con relación al isocianato (por ejemplo agua, dioles de bajo peso molecular, diaminas, dihidrazidas o compuestos similares, tales como por ejemplo, aminoalcoholes, aminohidrazidas, hidroxihidrazidas, aminosemicarbazidas, semicarbazida-hidrazidas, éster semicarbazidocarbazínico o mezclas correspondientes de estos agentes prolongadores de cadena en un procedimiento de una o de varias etapas, en fusión o en disolvente según un gran número de procedimientos conocidos y modificables.

- Como productos de partida pueden mencionarse, por ejemplo: los poliésteres de ácido adípico y dialcoholes con 2 a unos 10 átomos de carbono, preferentemente aquellos con más de 5 átomos de carbono, pudiendo emplearse los dialcoholes también para reducir los puntos de fusión de los poliésteres en la mezcla; poliésteres de caprolactona y dialcoholes, además polialquilenéter-dioles, especialmente los dioles de politetrametilenéter, los dioles de politrimetilenéter, polipropilenglicol o copolímeros correspondientes. Como diisocianatos se emplean preferén-

389202



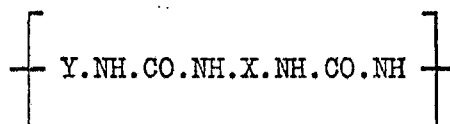
- 13 -

- temente diisocianatos aromáticos, tales como difenilmetan-4,4'-diisocianato, toluilendiisocianato, diisocianatos alifáticos, tales como m-xililendiisocianato o también alifáticos, tales como hexametilendiisocianato y dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato. Estos productos de partida se reaccionan - en caso dado con dialcoholes adicionalmente empleados - a productos de adición previos de NCO que preferentemente tienen la estructura indicada en la patente belga 734 194. Como agentes prolongadores de cadena entran en consideración - en caso dado como mezcla o en reacción escalonada - agua y/o di- ó trialcoholes tales como butanol y p-xililenglicoles, trimetilolpropano, aminoalcoholes tales como etanolamina, diaminas, tales como difenilmetan-4,4'-diamina, 3,3'-dicloro-difenilmetan-4,4'-diamina, preferentemente sin embargo diaminas alifáticas, tales como etilendiamina, 1,2-propilendiamina, isoforon-diamina, meta-xililendiamina, así como hidrazina o dihidrazidas, tales como carbodihidrazida, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido pimélico, dihidrazida de ácido tereftálico, o hidrazidas de semicarbazida, tales como alanilhidrazida de β -semicarbazido, en caso dado como mezclas de los agentes prolongadores de cadena.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Preferentemente se estabilizan poliuretano que, además de grupos uretano, poseen grupos NH-CO-NH obtenidos por reacción de grupos isocianato con agua y/o con compuestos que contienen grupos finales NH_2 (por ejemplo, diaminas, dihidrazidas, carbodihidrazida, hidrazida de semicarbazida o hidrazina) y que tienen una estructura molecular segmentada, esencialmente lineal. Los poliuretanos prefe
- 25.
- 30.

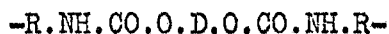


rentes son asimismo solubles en disolventes altamente polares, tales como dimetilformamida o dimetilacetamida, antes de su moldeo, y sus segmentos característicos se puede caracterizar por la siguiente fórmula:



5. pudiendo haberse formado este segmento por la reacción de un producto de adición previo de NCO, OCN.Y.NCO, con un agente prolongador de cadena $\text{H}_2\text{N.X.NH}_2$.

El resto -Y- del producto de adición previo de NCO puede estar constituido, por ejemplo, como sigue:



10. o tener otras composiciones usuales (vease la patente belga 734 194).

Aquí significa R un resto alifático, aralifático o aromático bivalente (de un diisocianato), D significa el resto de un compuesto polihidroxilo de alto peso molecular, del peso molecular 500 a 5000, y punto de fusión por debajo de 60°C , sin sus grupos hidroxilo en la posición final (por ejemplo, el resto de un polialquilenéter, poliéster, poliactal, poli-N-alquiluretano). X es el resto de un agente prolongador de cadena bivalente con grupos NH_2 en la posición final, sin los grupos NH_2 en la posición final, sin los grupos NH_2 en la posición final, por ejemplo, un resto alifático, aralifático, aromático o heterocíclico, un resto $\text{-NH-CO-alkileno-CO-NH}$, un resto $\text{-NH-CO-NH-(CH}_2)_2\text{-CO-NH}$ o un enlace entre dos átomos de

15.

20.

389202

- 15 -

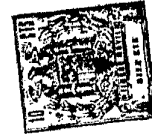


- nitrógeno. La síntesis de tales poliuretano(úreas) se describe exténsamente por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente alemana 1 270 276 y en la patente belga 734 194. Los materiales espumados de poliuretano
5. se pueden obtener, por ejemplo, bajo adición de estabilizadores a los componentes de partida (por ejemplo, poliéter), según procedimientos y recetas conocidas (por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Poliuretanos, Carl Hanser Verlag Muenchen 1966, página 440 a 457, 504 a 531).
10. Los estabilizadores se pueden incorporar en los poliuretanos en forma adecuada a las necesidades del procedimiento. Una dosificación sencilla se obtiene mediante adición de los estabilizadores, en caso dado disueltos, a las soluciones de los poliuretanos, por ejemplo, a las
15. soluciones preferentes para fines de hilado, recubrimientos o bién coagulaciones, en disolventes áltamente polares, por ejemplo, dimetilformamida o dimetilsulfóxido. Con ayuda de órganos mezcladores adecuados, tales como amasadoras o cilindros se pueden incorporar los estabilizadores sin embargo a las fusiones o láminas de poliuretano
20. no plastificadas. Los hilos de elastómeros pueden llevar los estabilizadores, en caso dado, también con la preparación en la superficie.
- Otra posibilidad consiste en agregar los estabilizadores ya a los productos de partida para la obtención
25. de los poliuretanos y realizar con estos las síntesis de los poliuretanos. Asi, los compuestos bis-fenólicos son solubles en los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular (por ejemplo, poliésteres o bien poliéteres).
30. Con tales poliésteres o poliéteres conteniendo estabiliza



5. dor, puede realizarse la correspondiente síntesis de poliuretano, por ejemplo, la obtención de materiales espumados o elastómeros. También a los diisocianatos o a los productos de adición previos de NCO, formados de los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular y diisocianatos (en cantidades molares en exceso), se pueden agregar los estabilizadores antes de que se efectúe la formación del poliuretano, por ejemplo, por hilado en soluciones acuosas de diamina. Mediante el empleo simultáneo de estabilizadores en la reacción de los productos de adición previos de NCO con agentes alargadores de la cadena, tales como diaminas, hidrazina, hidrazida o agentes prolongadores de cadena similares, en disolventes de alta polaridad, tales como dimetilformamida o dimetilacetamida,
10. se puede evitar decoloración de los poliuretanos ya durante su síntesis. La cantidad adicional de estabilizadores asciende a un 0,01 a 10 % en peso, preferentemente a un 0,2 a 3,0 % en peso. Mediante adición de los estabilizadores reivindicados a los poliuretanos, que contienen componentes de reacción con grupos amino terciarios, alifáticamente sustituidos, en cantidades de 0,02 a 1 mol, preferentemente 0,05 a 0,3 moles por kilogramo de sustancia elastómera, se observa un ulterior refuerzo del efecto protector contra la luz. Como tales componentes de reacción son de mencionar, por ejemplo, los glicoles, diaminas, dihidrazidas o poliésteres o poliéteres con grupos amino terciarios, por ejemplo, N,N-bis-(β -hidroxipropil)-metilamina, N,N'-bis-(β -hidroxietyl)-piperazina, N,N'-dimetil-, N,N'-bis-(γ -aminopropil)-etilendiamina, N,N'-bis-
15. γ -aminopropil)-piperazina ó poliéteres conteniendo grupos
- 20.
- 25.
- 30.

389202



- 17 -

terc.amino o bien poliésteres conteniendo grupos terc.amino, que se obtienen empleando dialcoholes conteniendo grupos terc.amino.

Obtención de los bis-fenoles de la presente invención, de fórmula general I.

5.

La síntesis de los bis-fenoles se puede efectuar mediante reacción de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno con 4-metilfenoles orto-sustituídos bajo disociación de agua en presencia de catalizadores de deshidratación ácidos, tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o intercambiadores de iones fuertes.

10.

El agua que se forma en la condensación se puede eliminar, en caso dado, mediante destilación azeotrópica. Como disolventes se pueden emplear, por ejemplo, benceno, ciclohexano, bencina de lavado, tolueno, xileno así como hidrocarburos clorados, tales como cloroformo, tetracloruro de carbono y tetracloroetileno.

15.

Otro procedimiento para la obtención de los bis-fenoles de la presente invención consiste en condensar α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno con 2 moléculas de p-cresol, con disociación de agua, según el procedimiento arriba indicado y a continuación alquilar, cicloalquilar o aralquilar con olefinas o carbinoles adecuados.

20.

Tales procedimientos son como tales conocidos y por lo tanto no son objeto de la presente invención.

25.

Los ejemplos siguientes han de servir para explicar con más detalle la obtención de los bis-fenoles de la presente invención así como de los dos compuestos VI y VII utilizados para ensayos comparativos.

30.



α, α' -bis-(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno (Compuesto II)

- 220 g (1,8 moles) de 2,4-dimetilfenol, 97 g (0,5 moles) de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno y 500 cc de xileno se hirvieron bajo adición de 5 g de ácido p-toluenosulfónico durante 1 hora en el separador de agua separándose 18 cc de agua. Después de enfriar se mezcló la mezcla con 500 cc de éter de petróleo, se enfrió a 5°C y los cristales incoloros precipitados se separaron por succión. Muestran un punto de fusión de 178 - 179°C.

$C_{28}H_{34}O_2$ Peso molecular: 402

Calculado: C: 83,58 H: 8,46 O: 7,96

Hallado: C: 83,9 H: 8,7 O: 7,9

15. α, α' -bis-(2-hidroxi-3-terc.butil-5-metil-fenil)-1,4-diisopropilbenceno (Compuesto III)

- 164 g (1 mol) de 2-terc.butil-p-cresol, 49 g (0,25 moles) de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno y 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico en 400 cc de bencina de lavar se hirvieron durante 1 hora en el separador de agua separándose 9 cc de agua. Para neutralizar el catalizador se introdujeron 2 g de amoníaco. La mezcla se separó por filtración, se extrajo por destilación en vacío hasta 100°C. Al adicionar metanol se precipitó un polvo incoloro. Este se separó por succión y se secó. P.f. 105°C.

25. $C_{34}H_{46}O_2$ Peso molecular 486

Calculado: C: 83,95 H: 9,47 O: 6,58

Hallado: C: 83,9 H: 9,4 O: 6,0

30. α, α' -bis-(2-hidroxi-3-ciclopentil-5-metil-fenil)-1,4-diisopropilbenceno (Compuesto IV)

352 g (2 moles) de 2-ciclopentil-p-cresol, 97 g



- (0,5 moles) de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno y 5 g de ácido p-toluenosulfónico en 500 cc de bencina de la var se hirvieron durante 2 horas en el separador de agua separándose 18 cc de agua. En la solución se introdujeron 2 g de amoniacó, se filtró y se mezcló con 500 cc de metanol. Los cristales precipitados se recrystalizaron en tolueno para su ulterior purificación. Cristales incoloros del p.f. 220^o C.
- 5.
- $C_{30}H_{46}O_2$ Peso molecular 510
10. Calculado: C: 84,7 H: 9,02 O: 6,28
Hallado: C: 83,9 H: 9,1 O: 6,3
- α, α' -bis-(2-hidroxi-3-ciclohexil-5-metil-fenil)-1,4-diisopropilbenceno (Compuesto V)
- 380 g (2 moles) de 2-ciclohexil-p-cresol, 97 g (0,5 moles) de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno y 5 g de ácido p-toluenosulfónico en 600 cc de bencina de lavar se hirvieron durante 1 hora en el separador de agua separándose 18 cc de agua. A 50^oC se introdujeron 2 g de amoniacó. Después de filtrar se mezcló la solución con 500 cc de metanol, separándose cristales incoloros del p.f. 204^oC.
- 15.
20. $C_{38}H_{50}O_2$ Peso molecular 538
Calculado: C: 84,76 H: 9,29 O: 5,95
Hallado: C: 84,1 H: 9,3 O: 6,2
25. α, α' -bis-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-1,4-diisopropilbenceno (Compuesto VI)
- 216 g (2 moles) de p-cresol, 97 g (0,5 moles) de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno, 5 g de ácido p-toluenosulfónico y 500 cc de bencina de lavar se hirvieron durante 1 hora en el separador de agua separándose 18 cc
- 30.



de agua. El producto cristalizado se separó a 0° por succión y se recrystalizó en benceno. Cristales incoloros del p.f. 183°C.

$C_{26}H_{30}O_2$ Peso molecular 374

5. Calculado: C: 83,42 H: 8,02 O: 8,56

Hallado: C: 83,7 H: 8,0 O: 8,9

α, α' -bis-(4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil)-1,4-diisopropil-benceno (Compuesto VII)

10. 122 g (1 mol) de 2-hidroxi-1,3-dimetilbenceno, 49 g (0,25 moles) de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno, 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico y 300 cc de bencina de lavar se hirvieron durante 1 hora en el separador de agua separándose 9 cc de agua. En la solución caliente se introdujo 1 g de amoniaco. Después de filtrar y enfriar se mezcló la solución con 250 cc de éter de petróleo, la pulpa de cristales precipitada se separó a 0° por succión, se recrystalizó en tolueno. Cristales incoloros del p.f. 160°C.

$C_{28}H_{34}O_2$ Peso molecular 402

20. Calculado: C: 83,58 H: 8,46 O: 7,46

Hallado: C: 83,6 H: 8,6 O: 8,2

Ejemplo 1

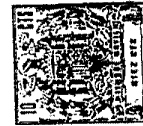
25. 600 partes de un diol de politetrametilenéter (peso molecular 1010), 104 partes de N,N-bis-(β -hidroxipropil)-N-metilamina, 1822 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato y 1740 partes de clorobenceno se calientan en el plazo de 68 minutos a 60-68° y a continuación se enfría a temperatura ambiente. 6450 partes de esta solución de producto de adición previo de NCO (un 2,05 % de NCO referido a la sustancia sólida) se introducen bajo agitación
- 30.

389202



- 21 -

- en el plazo de 10 minutos bajo buena agitación en una suspensión recién preparada, obtenida por adición de 75 partes de ácido carbónico sólido en una solución de 73,7 partes de etilendiamina y 4,68 partes de 1,2-propilendiamina en 13440 partes de dimetilformamida, formándose una solución de elastómero homogénea, débilmente amarillenta, que se pigmenta mediante adición de un 4 % en peso (referido a la sustancia de elastómero sólida) de dióxido de titanio, tipo Rutilo). La solución de elastómero (viscosidad 610 Poise) se transforma en porciones sin, o con, adición de estabilizador en la forma usual en películas que se cortan a hilos y como tales se irradian con luz ultravioleta (Fadeómetro) (vease tabla 2). Partes de estas soluciones de elastómero se hilan según procesos de hilado en seco usuales y los hilos sin, o bien con, adición de estabilizador se irradian en un aparato de exposición "Xenotest" (vease tabla 1). Si el 2 % en peso de estabilizador no se añade ulteriormente a la solución de elastómero terminada sino junto con las diaminas, se disuelve en dimetilformamida y después se prepara la solución de elastómero con el producto de adición previo de NCO, se obtiene una solución de elastómero incolora que no se decolora bajo la entrada de aire. Después de colar a películas y exponer los hilos a la luz se observó un efecto estabilizador prácticamente idéntico con relación a la disociación de la resistencia bajo exposición.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



T A B L A 1

Caida de la resistencia en hilos elastómeros después del proceso de hilado en seco (Titulo individual aprox. 10 dtex; título total aprox. 220 dtex).

	Antes de la exposición a la luz		72 horas		145 horas		Observaciones
	Resistencia a la rotura g/dtex.	Dilatación a la rotura %	Resistencia a la rotura g/dtex.	Dilatación a la rotura %	Resistencia a la rotura g/dtex.	Dilatación a la rotura %	
Sin estabilizador	0,59 (incoloro)	506	0,17 amari- lento	372	No se puede medir amari- lento	amari- llo	
1 % de estabilizador II	0,61 incoloro	500	- incoloro	-	0,40 incoloro	480	Amarillento solo después de mas de 200 horas
2 % de estabilizador II	0,66 incoloro	510	- incoloro	-	0,52 incoloro	525	Amarillento solo después de unas 225 horas
1,33 % de estabilizador + 0,67 % de 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metil-pentil)-benzotriazol	0,66 incoloro	510	0,63 incoloro	510	0,60 incoloro	512	Mezcla de efecto sinérgico. Amarillento solo después de unas 300 horas

389202



Ejemplo 2

En la solución de elastómero (según el ejemplo 1) se disuelven los bis-fenoles o bien estabilizadores comparativos mencionados en la tabla y en las cantidades allí indicadas. Después de colar la solución de elastómero y secar formando películas se cortan estas tiras de película y se exponen en el fadeómetro durante los tiempos indicados.

T A B L A 2

Exposición en el Fadeómetro de tiras de película o bien hilos cortados.

Aditivos de estabilizador	Antes de la exposición a la luz		Después de exposición en el Fadeómetro durante					
	RF g/dtex.	% Dhg	22 h RF g/dtex.	% Dhg	44 h RF g/dtex.	% Dhg	66 h RF g/dtex.	% Dhg
Sin estabilizador	0,56 incoloro	657	0,04 - no se puede medir - amarillo - películas quebradizas fuerte formación de grietas		al dilatar			
+ 2 % de estabilizador II	0,72 incoloro	651%	0,70 incoloro	652 %	0,62 (casi incoloro)	662 %	0,58 (casi incoloro)	653
2 % de absorbente de ultravioleta x)	- incoloro		0,39 incoloro	525	no se puede medir amarillo		-	
1 % de estabilizador II 1 % trifenilfosfito	0,55 incoloro	613	0,50 incoloro	620	0,46 incoloro	637	0,41 incoloro	615
1 % de estabilizador II 1 % trifenilfosfina	0,46 incoloro	590	0,43 casi incoloro	630	0,40 amarillento	697	0,39 amarillento	678



TABLA 2 (Continuación)

Exposición en el Fadeómetro de tiras de película o bien hilos cortados.

Aditivos de estabilizador	Antes de la exposición a la luz		Después de exposición en el Fadeómetro durante					
	RF g/dtex.	% Dhg	22 h RF g/dtex.	% Dhg	44 h RF g/dtex.	% Dhg	66 h RF g/dtex.	% Dhg
+ 1,33 % de estabilizador II 0,66 % de absorbente	incoloro		xx) incoloro		xx) incoloro		xx) casi incoloro	
2 % de estabilizador III	xx) incoloro		xx) incoloro		xx) casi incoloro débilmente amarillento		xx) débilmente amarillento	
2 % de estabilizador IV	xx) incoloro		xx) incoloro		xx) casi incoloro débilmente amarillento		xx) débilmente amarillento	
2 % de estabilizador V	xx) incoloro		xx) incoloro		xx) casi incoloro débilmente amarillento		xx) casi incoloro débilmente amarillento	
<u>Ensayos comparativos:</u>								
2 % del compuesto VI	incoloro		xxx) amarillo (ya a partir de 15 h)		xxx) intensamente amarillo		xxx) intensamente amarillo	
2 % del compuesto VII	incoloro		xxx) amarillo (ya a partir de 15 h)		xxx) intensamente amarillo		xxx) intensamente amarillo	
2 % de 1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-bencil)-benceno (Compuesto x)	incoloro		xxx) casi incoloro amarillento		xxx) amarillo		fuertemente disociado intensamente amarillo	
2 % del compuesto IX	casi incoloro		Resistencia relativa, fuertemente amarillo		bien conservado, intensamente amarillo		amarillo-marrón	

389202



- 25 -

- x) 2-(2'-hidroxi-3'-terc.butil-5'-metil-fenil)-5-cloro-
-benzo-triazol.
- xx) Resistencia ámpliamente mantenida, ninguna formación
de grietas al dilatar.
- 5. xxx) Las películas muestran al dilatar, según aumenta el
tiempo de exposición, una fuerte formación de grie-
tas y una resistencia al rasgado considerablemente
menor.

Como demuestran los resultados se logran, tanto
10. con relación al mantenimiento de la resistencia mecánica
como también la disminución de decoloramiento, con los
estabilizadores de la presente invención una mejora muy
considerable que se puede incrementar mediante el empleo
de absorbentes de ultravioleta del tipo 2-hidroxifenil-
15. -benzotriazol. El empleo simultaneo de trifenilfosfito
o bien -fosfina no aporta una mejora esencial. Los com-
puestos VI y VII, que tienen variaciones muy reducidas
de la estructura en comparación con los estabilizadores
reivindicados en la presente invención, tienen un compor-
20. tamiento considerablemente peor debido al fuerte decolo-
ramiento y efecto protector considerablemente inferior.
Estabilizadores conocidos, tales como el compuesto IX ó
X son asimismo considerablemente inferiores en su estabi-
lización; o bien siguen disociando aún demasiado al po-
25. liuretano o, si mantienen relativamente bien la resisten-
cia, los decoloran sin embargo en gran escala.

Ejemplo 3

600 partes de un copoliéster de ácido adípico $\sqrt{1,6-}$
hexandiol $\sqrt{2,2-}$ dimetilpropandiol-1,3 con una proporción
30. molar en dioles de 2:1 (Índice de OH 65,6) se calientan



- con 11,6 partes de N,N'-bis-(β -hidroxipropil)-metilamina, 160,3 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato y 192 partes de dimetilformamida y 0,1 partes de una solución al 35 % de SO₂ en dioxano, durante 100 minutos a 45-51° hasta que el contenido en NCO haya bajado a un 2,08 % (referido al producto de adición previo de NCO sólido).
- 5.

- 532 partes de esta solución de producto de adición previo se mezclan bajo agitación con una solución de 17,15 partes de hidrazida de ácido β -semicarbazido-propiónico en 34 partes de agua y 1119 partes de dimetilformamida y la solución de elastómero se mezcla con 0,2 partes de hexan-1,6-diisocianato y 4 % en peso de dióxido de titanio.
- 10.

- En esta solución de elastómero se disuelven los estabilizadores en la proporción en peso indicada en la tabla 3 (Referido a la sustancia sólida de elastómero), se cuele en la forma usual a películas, estas se cortan a hilos y se exponen en el fadeómetro.
- 15.

389202



- 27 -

T A B L A 3

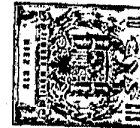
Exposición en Fadeómetro de tiras de película

Aditivos de estabilizador	Antes de la exposición a la luz		Después de exposición en el Fadeómetro durante					
	RF g/dtex.	% Dhg	22 h RF g/dtex.	% Dhg	44 h RF g/dtex.	% Dhg	66 h RF g/dtex.	% Dhg
Sin estabilizador	0,60	666	0,50	620	0,27 x)	538		
	incoloro		débilmente amarillento		amarillo-marrón			
+ 2 % de estabilizador II	0,66	687	0,66	673	0,62	681	0,60	680
	incoloro		incoloro		incoloro		incoloro	
2 % de estabilizador IV	-		Se mantiene la resistencia, la superficie al dilatar lisa y homogénea					
	incoloro		incoloro		casi incoloro			
<u>Ejemplos comparativos:</u>								
2 % del compuesto IX	casi incoloro		Amarillo limón		inténsamente amarillo-marrón		amarillo-marrón	
2 % del compuesto X	-		débilmente amarillento		débilmente amarillento marrón		amarillento-marrón	
2 % del compuesto VIII	-		débilmente amarillento		amarillo		amarillo	

x) La superficie de las láminas se agrieta al dilatar, debido a la reticulación superficial, formando muchas grietas.

Ejemplo 4

5. 600 partes del copoliéster descrito en el ejemplo 3 se calientan con 173,4 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato y 11,9 partes de N,N'-bis-(β -hidroxipropil)-metilamina durante 38 minutos en la fusión a 85°C y la fusión



- de producto de adición previo de NCO formada (2,76 % de NCO) se introduce en una solución calentada a 80°C de 23,8 partes de carbodihidrazida en 2431 partes de dimetilformamida bajo adición de 32 partes de TiO₂ formándose así una solución de elastómero altamente viscosa (530 g).

5.

A esta solución de elastómero se le agregaron los estabilizadores o bien sustancias comparativas mencionadas en la tabla 4 y se expusieron en forma de tiras de películas en el fadeómetro.

T A B L A 4

Exposición en el Fadeómetro de tiras de película (aprox. 350 dtex.)

Aditivos de estabilizador	Antes de la exposición a la luz		Después de exposición en el Fadeómetro durante					
	RF g/dtex.	% Dhg	22 h RF g/dtex.	% Dhg	44 h RF g/dtex.	% Dhg	66 h RF g/dtex.	% Dhg
Sin estabilizador	0,62	550	0,43 amarillento	502	0,22 amarillo	385	No se puede medir	
+ 2 % de estabilizador II	0,63	581	0,67 incolore	595	0,60 incolore	567	0,47	495 casi incolore

10.

- N O T A -

15.

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 Alemania, con fecha 14 de marzo de 1970, bajo el número P 20 12 285.4, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales.

389202



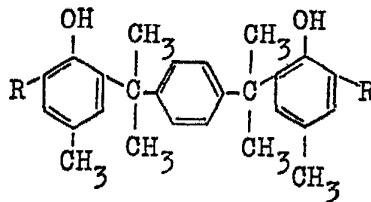
- 29 -

cionales 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: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS ESTABILIZADOS DE POLIURETANOS SEGMENTADOS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para la obtención de elastómeros estabilizados de poliuretano: segmentados, estabilizados contra los efectos de la luz, el calor y agentes atmosféricos, caracterizado porque comprende adicionar a dichos poliuretanos como estabilizadores, bisfenoles de fórmula general

10.



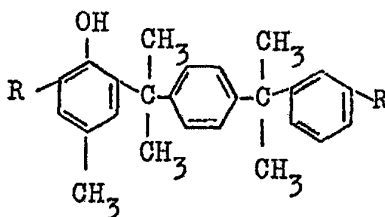
en la que R significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, un resto cicloalquilo sin sustituir o sustituido por restos de alquilo inferior, con 5 a 6 átomos de carbono o un resto aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, en cantidades de un 0,01 a un 10 % en peso, referido a los elastómeros de poliuretano, a los elastómeros de poliuretano o los compuestos de partida formadores de los elastómeros de poliuretano.

15.

20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adicionan bisfenoles, como estabilizadores de fórmula general

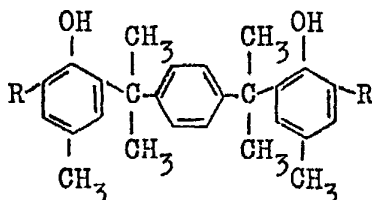




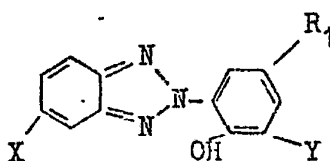
5. en la que R significa un grupo metilo, t-butilo, ciclo-
pentilo o ciclohexilo, en cantidades de un 0,05 a un 5 %
en peso, referido a los elastómeros de poliuretano, a
elastómeros de poliuretanos o los compuestos de partida
formadores de los elastómeros de poliuretano.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se adicionan a los poliuretanos, como
estabilizadores,

a) bisfenoles de fórmula general



10. en la que R significa un resto alquilo de cadena recta o
ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, un resto cicloal-
quilo sin sustituir o sustituido por restos de alquilo in-
ferior, con 5 a 6 átomos de carbono o un resto aralquilo
con 7 a 9 átomos de carbono y
15. b) adicionalmente un 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol de
fórmula general



389202

- 31 -



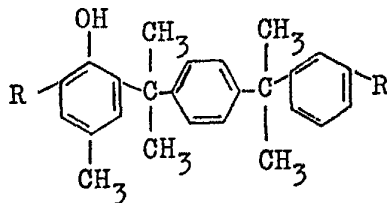
en la que X significa hidrógeno, alquilo o halógeno, Y significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o un resto alquileno con heteroátomos, R₁ significa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, en cantidades de 0,05 a un 5,0 % en peso, referido a los elastómeros de poliuretano, siendo la proporción en peso de a:b de 10:1 a 1:10, a los elastómeros de poliuretano o a los compuestos de partida formadores de los elastómeros de poliuretano.

5.

10.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se adicionan a los poliuretanos, como estabilizadores,

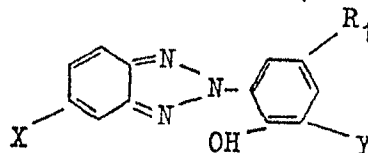
a) bisfenoles de fórmula general



en la que R significa un grupo metilo, t-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo y

15.

b) adicionalmente un 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol de fórmula general



en la que X significa hidrógeno, alquilo o halógeno, Y significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o un resto alquileno con heteroátomos, R₁ signifi

20.



- ca hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, en cantidades de un 0,05 a un 5,0 % en peso, referido a los elastómeros de poliuretano, siendo la proporción en peso de a:b de 10:1 a 1:10, a los elastómeros de poliuretano o a los compuestos de partida formadores de los elastómeros de poliuretano.
- 5.

5ª.- Procedimiento para la obtención de elastómeros estabilizados de poliuretano segmentados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 MAYO 1971

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODRY
Firmador F. Hernández Ruiz

