

P. 26.909

C-4875-0

300274



300274

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 26 de mayo de 1964, con el número 300.274

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIAMINAS
AROMATICAS"

Esta invención se refiere a la producción de poliaminas aromáticas y derivados de las mismas. La invención se refiere, en uno de sus aspectos a un procedimiento mejorado para la producción de productos de condensación de amina aromática/aldehído y a los productos de condensación mejorados producidos de este modo. La invención se refiere en otro de sus aspectos, a poliisocianatos aromáticos mejorados que se derivan de las poliaminas aromáticas de la invención. La invención se refiere, aún en otro aspecto, a polioles útiles que comprenden los aductos o

5

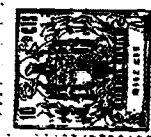
10



productos de adición de óxido de alcohileno con las polia-
aminas aromáticas de la invención. La invención se refiere,
además, a los productos poliméricos que se producen a par-
tir de las poliaminas aromáticas, de los poliisocianatos aro-
máticos y/o de los polioles de la invención. Aún un aspecto
5 más de la invención reside en las resinas de poliepóxido úti-
les producidas por reacción de poliepóxidos con las poliami-
nas aromáticas de la invención.

Existen diversos procesos conocidos en la
técnica para producir productos de condensación de, por
10 ejemplo, anilina y formaldehído. Por ejemplo, en la patente
de Estados Unidos n^o 2.683.730 se describe un procedimiento
en el cual se hacen reaccionar anilina y formaldehído en
presencia de grandes cantidades de ácido clorhídrico, a tem-
15 peraturas por debajo de los 90°C. Una desventaja del proce-
dimiento descrito en dicha patente es que las poliaminas así
producidas deben ser neutralizadas, separándose la capa
acuosa y lavando y secando la poliamina, antes de que sea
posible continuar el proceso o tratamiento.

De acuerdo con la presente invención se ha
descubierto que las aminas aromáticas, por ejemplo, la ani-
lina, y los aldehídos, preferiblemente el formaldehído,
pueden ser condensados a temperaturas elevadas en presencia
de cantidades catalíticas de ácido, para producir poliaminas
25 útiles. Utilizando cantidades catalíticas de ácido, son eli-
minadas las operaciones de neutralización, lavado y secado
de los procedimientos de la técnica anterior. Además, el
procedimiento de la invención da como resultado la produc-
ción de poliaminas que son demostrablemente diferentes de
30 las hasta ahora conocidas y susceptibles de ser obtenidas,



por ejemplo, en la distribución de los enlaces orto y para entre los grupos metileno de unión y los núcleos aromáticos de las poliaminas.

5 Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un nuevo procedimiento para la producción de poliaminas aromáticas.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la producción de productos de condensación de aminas aromáticas/aldehídos, en el cual dicho procedimiento se realiza en presencia de cantidades catalíticas de catalizador ácido y a temperaturas elevadas.

15 Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la producción de nuevos productos de condensación de aminas aromáticas/aldehídos, con una distribución isomérica imposible de alcanzar hasta ahora.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar nuevos poliisocianatos aromáticos que son derivados de las nuevas poliaminas aromáticas de la invención.

20 Un objeto más de la invención es la obtención de polioles que comprenden los productos de adición de óxido de alcoholeno con las poliaminas aromáticas nuevas de la invención.

25 Aún un objeto más de la invención es proporcionar composiciones que comprenden el producto de reacción de poliisocianatos orgánicos con las poliaminas aromáticas de la invención.

Otro objeto de la invención es la obtención de poliuretanos que comprenden el producto de reacción de los nuevos poliisocianatos aromáticos de la invención con uno o más polioles.

30 Es también un objeto de la invención proporcionar poliuretanos que comprenden el producto de reacción de poliisocianatos orgánicos con los nuevos polioles de la invención.



Aún un objeto más de la invención es proporcionar composiciones curables y curadas derivadas de las poliaminas aromáticas de la invención y de poliepóxidos.

Los objetos adicionales de la invención serán evidentes para los que tengan una experiencia ordinaria en la técnica después de leer la descripción siguiente.

El procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar una amina aromática con un aldehído en proporciones tales que la relación molar total de amina:aldehído empleada en la reacción esté en el margen de 10:1 a 1,5:1, en presencia de una cantidad catalítica de catalizador ácido, durante un período de tiempo y a una temperatura suficientes para producir un producto de condensación de amina aromática/aldehído y, subsiguientemente, recuperar dicho producto de condensación de amina aromática/aldehído desde la mezcla de reacción.

Las aminas aromáticas empleadas en la invención, bien sea solas o en cualquier combinación de las mismas, son anilina, N-alcoholanilinas en las cuales el sustituyente alcoholilo no tiene preferiblemente más de 12 átomos de carbono y, más preferiblemente, no más de 4 átomos de carbono, y anilinas sustituidas en uno, dos, tres y cuatro carbonos en las cuales cada sustituyente no contiene preferiblemente más de 9 átomos (diferentes de hidrógeno) y el número total de átomos sustituyentes (diferentes de los átomos de hidrógeno) no excede de 24. Las siguientes restricciones sobre los sustituyentes son las preferidas:

1. Cada sustituyente puede ser individualmente alcoholilo, cicloalcoholilo, alquenilo, cicloalquenilo, aralcoholilo, alcoxi, arilo, alcoholilarilo, ariloxi, tioarilo,



tioalcohilo, dialcoholamino, dialcoholaminoalcohilo, alcohol-sulfonilo, arilsulfonilo, alcohol-sulfinilo, arilsulfinilo, cloro, bromo, hidroxilo, amino, monoalcoholamino, mercapto, sulfamilo, N-alcohol-sulfamilo, o N,N-dialcohol-sulfamilo.

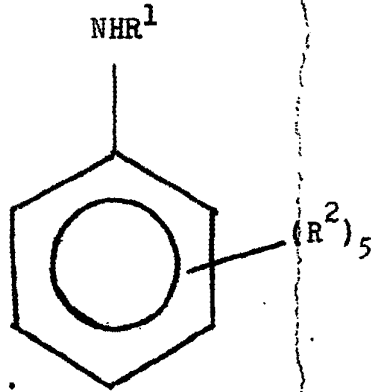
5 2. Un sustituyente puede estar también en forma de un sistema anular o cíclico fusionado con el núcleo de anilina como se ilustra por el alfa- o beta-aminonaftaleno o por el 1-aminoantraceno.

10 3. En general, al menos 2 átomos de hidrógeno están situados en posiciones reactivas sobre el núcleo aromático, las cuales son, por lo general, orto o para con respecto al grupo amino. Una proporción de una mezcla de aminas puede tener situado en una posición reactiva del núcleo aromático solamente un hidrógeno. En esta mezcla una
15 gran proporción de aminas con solamente un átomo de hidrógeno del núcleo reactivo impone, necesariamente, una limitación al peso molecular máximo de las poliaminas que son posibles de preparar por condensación de la mezcla de aminas con formaldehído. Dependiendo del uso final del
20 producto de poliamina aromática, puede ser o no conveniente limitar el peso molecular máximo de esta manera.

25 4. Los productos de condensación de aminas aromáticas/formaldehído puede ser empleados por sí mismos como materiales de partida de aminas aromáticas para condensación posterior con formaldehído de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Las aminas aromáticas preferidas utilizadas en el procedimiento de la invención, pueden estar representadas por la fórmula:

300274



5

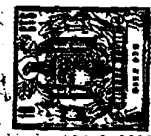
en la cual R^1 puede ser hidrógeno o alcoholo, y en la cual cada R^2 puede ser, individualmente, hidrógeno o uno de los sustituyentes definidos arriba en los párrafos 1 a 4.

10

Las aminas aromáticas ilustrativas específicas que pueden ser utilizadas en la invención, incluyen entre otras, anilina, orto-, meta-, y para-, toluidina, orto-, meta-, y para-etilanilina, 2,3-xilidina, 3,5-xilidina, para-octilanilina, para-ter-butilanilina, orto-, meta-, y para-anisidina, orto-, meta-, y para-fenetidina, 2,3,5-trimetilanilina, 2-metoxi-5-metil-anilina, para-ciclo-hexilanilina, orto-, meta-, y para-bencilanilina, orto-, meta-, y para-N,N-dimetilaminometil-anilina, para-fenoxianilina, orto-, meta-, y para-N,N-dimetilaminoanilina, meta- y para-aminofenol, meta- y para-fenilenodiamina, 2,4- y 2,6-tolilenodiamina, bencidina, alfa-naftilamina, orto-, meta- y para-cloroanilina, sulfuro de orto--meta- y para-aminofenil etilo, para-aminobenceno sulfonamida, para-(ciclohex-2-enil)anilina, para-aminofeniletíl sulfona, sulfuro y sulfona de para-aminofenil fenilo, orto-, meta-, y para-mercaptoanilina, N-metil-para-aminobencenosulfonamida, N,N-dimetil-para-aminobencenosulfonamida, orto- meta-, y para-bromoanilina, sulfóxido o sulfoxilato de orto-, meta-, y para-aminofenil etilo, y sulfóxido o sulfoxilato de orto-, meta-,

30

300274



y para-aminofenil etilo, y sulfóxido o sulfoxilato de orto-, meta-, y para-aminofenil fenilo

5 Se prefieren sustituyentes particulares de acuerdo con la aplicación en la cual ha de ser utilizado el producto de condensación de amina aromática/formaldehido. Para muchas aplicaciones (por ejemplo, cuando la poliamina ha de ser convertida en un poliisocianato), se prefiere utilizar la anilina misma. La orto-cloroanilina es una amina conveniente para utilizarla en la producción de composicio-
10 nes que son particularmente valiosas en los elastómeros de isocianatos/aminas. En otras aplicaciones, son convenientes las toluidinas y las xilidinas. Los productos de condensación de para-dodecilanilina/formaldehido pueden ser convertidos en agentes tensioactivos útiles, por adición
15 de óxido de etileno. Sin embargo, en general, los productos de condensación más útiles son derivados de anilina, cloroanilina y alcoholanilinas.

En el procedimiento de la invención, la amina aromática es condensada con formaldehido. El formaldehido puede ser empleado en solución acuosa (por ejemplo, la solución al 37 por ciento conocida en el comercio como formalina) o en un disolvente orgánico, tal como metanol. También pueden utilizarse el paraformaldehido o trioxano, y, si se desea, el formaldehido puede ser añadido en forma de anhidroformaldehido anilina. Generalmente, no se pre-
20 fieren otros aldehidos y cetonas por diversas razones, por ejemplo, por la baja reactividad o por la posibilidad de reacciones secundarias (por ejemplo, si se utilizó cloral).
25

30 Las proporciones de los reaccionantes de



amina y formaldehído empleadas están, en general, dentro del
margen de una proporción molar de amina:formaldehído de 1,5:1
a 10:1. El margen estrecho y altamente preferido de propor-
ciones molares para una aplicación dada del producto de po-
5 liamina dependen no solamente de la aplicación, sino tam-
bién de los sustituyentes presentes en el núcleo de la amina
aromática y de las condiciones empleadas en la reacción de
condensación por ejemplo, de la temperatura de reacción y
del catalizador particular empleado. Por ejemplo, cuando la
10 poliamina ha de ser utilizada para producir poliisocianatos,
las proporciones preferidas se encuentran dentro de una pro-
porción molar de amina:formaldehído de 2:1 a 7:1 y más pre-
feriblemente, de 3:1 a 6:1.

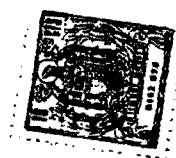
Una característica importante del procedimiento
15 del invento es el uso de cantidades catalíticas de catali-
zador ácido en la mezcla de reacción de condensación. Los
ácidos que se emplean como catalizadores son los ácidos
protonicos y los ácidos Lewis que se hidrolizan en agua
para dar ácidos protonicos, y los ácidos de Lewis que se
20 hidrolizan en agua para dar ácidos protonicos (los ácidos
de Lewis se describen y tratan, por ejemplo, en "Advanced
Organic Chemistry" de Fuson, 1ª edición páginas 312 y si-
guientes). El catalizador ácido tiene también preferiblemente
un pKa en agua no mayor de 3. (pKa es el log 10 del reci-
25 proco de la constante de disociación del ácido). El ácido
clorhídrico, los ácidos arilsulfónicos, tales como el ácido
bencenosulfónico y el ácido para-toluenosulfónico, los áci-
dos alcanosulfónicos, tales como el ácido metanosulfónico,
el trifluoruro de boro y sus complejos de adición con
30 aminas y éteres, y el ácido perclórico, son ilustrativos de los
ácidos que son utilizables como catalizadores. Los ácidos prot



nicos polibásicos, tales como el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico, tienden a formar sales (con la amina aromática) que son insolubles en la mezcla de reacción. Por lo tanto, se prefiere utilizar ácidos protónicos monobásicos, o ácidos de Lewis que se hidrolizan para dar ácidos protónicos monobásicos. Si se desea, el catalizador ácido puede ser introducido como la sal de la amina aromática reaccionante. El catalizador ácido es utilizado en la mezcla de reacción de condensación en cantidades catalíticas. Es utilizable, por ejemplo, una proporción molar de amina aromática:catalizador ácido en el margen de 20:1 a 1000:1. Las proporciones molares preferidas de amina:catalizador ácido se encuentran en el margen de 50:1 a 400:1 y, más preferiblemente, de 100:1 a 150:1.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención se realiza cargando la amina aromática y el catalizador en un recipiente de reacción y calentando subsiguientemente la mezcla resultante de amina/catalizador hasta una temperatura de reacción predeterminada. El formaldehído se añade con agitación a la mezcla de reacción, preferiblemente por debajo de la superficie de dicha mezcla, a una velocidad predeterminada. Durante el período de adición, se permite preferiblemente que el agua de condensación y el agua o disolvente que había sido cargada con formaldehído, si es que se había cargado alguna, se separe por destilación y sea eliminada así de la mezcla de reacción. Después de la adición de formaldehído se mantiene la mezcla de reacción a la temperatura de reacción durante un período predeterminado, después de cuyo tiempo se recupera el producto de condensación. El producto se recupera, preferiblemente, por reducción de la presión en el recipiente de reacción hasta eliminar la amina aromática sin reaccionar y cualquier agua

300274



o disolvente residuales que pueda haber presentes.

Una característica importante de la invención es que cuando se realiza el nuevo procedimiento a temperaturas de al menos 105°C., la distribución de enlaces orto y para de los productos de poliamina es de manera inesperada notablemente diferente de la de las poliaminas conocidas o posibles de obtener hasta ahora. Esta diferencia aumenta al aumentar la temperatura de reacción del procedimiento de la invención. El límite superior exacto de la temperatura de reacción no es crítico necesariamente, pero, en general, no será más elevado que la temperatura de ebullición de la amina aromática a la presión de reacción particular utilizada. La temperatura de reacción, la proporción molar de amina:formaldehído y la concentración de catalizador, son preseleccionadas para dar como resultado un producto que tenga la proporción de isómeros deseada y el peso molecular medio. La experiencia a escala de laboratorio será suficiente para determinar la temperatura de reacción exacta, la proporción de reaccionantes y la concentración de catalizador necesarias para producir la poliamina particular deseada, pero la temperatura de reacción es preferiblemente de al menos 105°C. y, más preferiblemente, de 125°C a 250°C.

El tiempo de reacción exacto empleado depende de varias variables de la reacción, por ejemplo, de la concentración de catalizador, de la naturaleza y proporción de reactivos, de la temperatura de reacción y, por consiguiente, variará a lo largo de un amplio margen. Por ejemplo, el tiempo de adición de formaldehído puede variar de 10 minutos a 10 horas, preferiblemente de 0,5



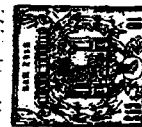
horas a 6 horas y, más preferiblemente, de 1 hora a 4 horas. El período de reacción subsiguiente puede ser de 10 minutos a 4 horas y, preferiblemente, de 0,5 horas a 2 horas.

5 Es preferible llevar a cabo la reacción en estado no diluído. Sin embargo, si se desea, se puede emplear un disolvente orgánico inerte, tal como tolueno, xileno, clorobenceno u orto-diclorobenceno.

10 El procedimiento se lleva a cabo, normalmente, a la presión atmosférica durante la adición del aldehído y período de reacción subsiguiente, aunque, si se desea, se puede emplear una presión superatmosférica. Si se usan temperaturas de reacción por encima del punto de ebullición de la amina aromática, es necesario utilizar presión superatmosférica. Al final del período de reacción, el método preferido para recuperar el producto de condensación
15 es calentar la mezcla de reacción bajo presión reducida para eliminar el agua, el disolvente, si lo hay, y la amina sin reaccionar. Durante el período de separación por rectificación, la temperatura se mantiene, preferiblemente, a la temperatura de reacción o por encima de ella, durante un período
20 de hasta 1 hora, después de que la presión ha sido reducida a 10 milímetros de mercurio o menos.

25 El equipo empleado para la reacción puede ser un recipiente de reacción habitual equipado con agitador, medios de destilación y medios usuales de transferencia de calor. El equipo en contacto con la mezcla de reacción puede estar construído de materiales tales como acero dulce, acero inoxidable, vidrio o Hastelloy, dependiendo del catalizador ácido que se utiliza.

30 El ejemplo siguiente ilustra el procedimiento



equivalente de acetilación de 101,8 y un peso equivalente de hidrógeno activo de 50,55 (corregido para el efecto de HCl contenido). El peso molecular medio por el método "Termométrico" en solución en acetona fué de 267. El contenido de agua del producto fué de 0,077 por ciento en peso.

Las poliaminas aromáticas que se producen por el procedimiento de la invención se caracterizan por núcleos de anilina (o derivados sustituidos de la misma) interconectados por grupos metileno. Las poliaminas son mezclas de diaminas, triaminas y poliaminas superiores. Resulta fácilmente evidente que las poliaminas son una mezcla compleja de composiciones, todas las cuales están caracterizadas, sin embargo, porque tienen al menos dos núcleos de anilina (o de un derivado de la misma) interconectados por un grupo metileno. Resulta evidente, además, que una poliamina que tenga n núcleos de aminas aromáticas tendrá, también, aproximadamente $n-1$ grupos metileno de unión. (En el caso de que la mezcla de poliaminas contenga algunos polímeros cíclicos, estos polímeros cíclicos tendrán un número igual de núcleos de amina y de grupos metileno).

El resultado sorprendente e inesperado de la práctica del procedimiento de la invención es que las poliaminas producidas con él tienen una proporción desusadamente alta de enlaces orto, es decir, que los grupos metileno que interconectan los núcleos de anilina o de anilina sustituida están unidos a una proporción desusadamente elevada de posiciones orto con respecto a los grupos amino de dichos núcleos. El ejemplo siguiente ilustra esta característica inesperada de la invención:

30

EJEMPLO 2

Se produjo una poliamina de acuerdo con el



procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos número 2.683.730 (denominada "Poliamina A") y se produjeron 4 poliaminas por el procedimiento de esta invención, por maneras de proceder análogas a la descrita en el Ejemplo 1 (estas 4 poliaminas se denominan "B", "C", "D" y "E"). La parte de diamina de cada poliamina (es decir, la metileno-dianilina) fué separada del resto de la poliamina por medio de un destilador molecular de laboratorio de tipo usual. Cada parte de diamina fué sometida seguidamente a análisis por cromatografía en fase de vapor, para determinar la proporción de 4,4'-, 2,4'-, y 2,2'- isómeros de cada diamina. El aparato de cromatografía en fase de vapor era un cromatógrafo de gas de temperatura programada, F & M Model 500, con una columna de aluminio de 2 metros por 6,35 mm. rellena de Chromosorb W de 250 a 177 micras de abertura de malla, de Johns-Manville, que contenía un 2 por ciento en peso de aceite de silicona 710 de Dow Corning. La tabla indicada a continuación compara las proporciones molares de anilina:formaldehído, las proporciones molares de anilina:HCl catalítico, las temperaturas de reacción, los pesos moleculares medios, el porcentaje en peso de diamina, y la proporción de enlaces orto y para en las diaminas, de la Poliamina A (producida por el procedimiento descrito en la Patente Estados Unidos 2.683.730) y de las Poliaminas B, C, D y E que fueron producidas por el procedimiento de esta invención.

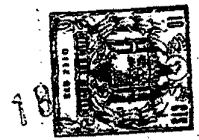
300274

TABLA I

CARACTERIZACION DE LAS POLIAMINAS

Poliamina	Anilina:		Temperatura de reacción	Peso molecular medio	Porcentaje en peso de diamina	Análisis de la diamina, % en peso		
	Formaldehído	HCl				2,2'-isómero	2,4'-isómero	4,4'-isómero
A	1.29:1	1.67:1	80-90°C	362	26	1.0	3.0	96.0
B	6:1	14.5:1	135°C	233	70	8.5	37.6	53.9
C	6:1	14.5:1	155°C	246	53	13.8	41.5	44.7
D	6:1	14.5:1	175°C	279	34	15.7	50.3	34.0
E	3.2:1	14.5:1	105°C	261	47.9	2.4	20.7	77.0

300274





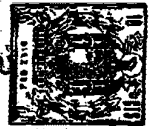
De los datos presentados anteriormente resulta evidente que la parte de diamina de las poliaminas producidas por el procedimiento de la invención, contiene una proporción de grupos metileno unidos a la posición orto con respecto a los grupos amino de los núcleos de aminas aromáticas significativamente más elevada de la que era el caso con las poliaminas hasta ahora conocidas y posibles de obtener.

No resulta practicable efectuar una determinación cuantitativa similar de la proporción de cada uno de los diversos isómeros de las triaminas y de las poliaminas superiores, en vista de las limitaciones del equipo analítico de que se dispone actualmente. Sin embargo, los espectros infrarrojos de las poliaminas producidas por el procedimiento de la invención demuestran que dichas poliaminas contienen una proporción de enlace orto más alta que la de las poliaminas hasta ahora conocidas y posibles de obtener. El Ejemplo siguiente ilustra esta característica de la invención.

EJEMPLO 3

La Poliamina F fué producida por un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que el catalizador era ácido metanosulfónico. La proporción molar de anilina:formaldehído era de 3:1; la proporción molar de anilina:catalizador de ácido metanosulfónico era de 145:1; el peso molecular medio de la poliamina F producida era de 325; el peso equivalente de acetilación era de 106,0 y el peso equivalente de hidrógeno activo era de 54,7.

Los análisis infrarrojos fueron efectuados



sobre la Poliamina A (descrita antes en el ejemplo 2) y sobre la poliamina F. La figura 1 representa el espectro infrarrojo de la poliamina A, y la figura 2 representa el espectro infrarrojo de la poliamina F.

5 Los máximos que aparecen a unas 12,3 micras son característicos de la sustitución para, y los máximos que aparecen a unas 13-13,3 micras son característicos de la sustitución orto. Comparando las figuras 1 y 2 se ve que la poliamina A exhibe una absorbancia mucho más elevada a 12,3 micras que a 13,1 micras, mientras que la poliamina F exhibe máximos a 12,3 micras y a 13,3 micras que son de absorbancia aproximadamente igual. La conclusión que se saca de estos datos es que la proporción de enlace orto a enlace para de la Poliamina F es significativamente mayor que la de la Poliamina A.

10

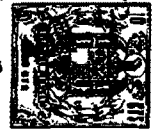
15

En la realización del procedimiento de la invención, las variables de la reacción pueden ser seleccionadas para que den como resultado la composición de producto de poliamina deseada sobre una porción considerable del margen de las temperaturas de reacción más elevadas dan como resultado un producto que tiene un porcentaje más alto de enlaces orto. Esto es ilustrado por los datos representados en la tabla I, arriba. Para una temperatura de reacción dada, aumentando la proporción molar de anilina:formaldehído, se hace disminuir el peso molecular del producto de poliamina. Esto es ilustrado por comparación de los pesos moleculares y las proporciones de anilina:formaldehído de la poliamina producida en el Ejemplo 1 y de la Poliamina B (descrita en el ejemplo 2). El peso molecular parece aumentar también con un aumento

20

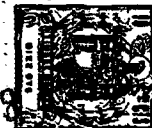
25

30



de la temperatura de reacción (véase, por ejemplo, la tabla I arriba); esto puede ser originado parcialmente por un ligero aumento de la cantidad de amina que destila de la mezcla de reacción con una disminución resultante de la proporción molar de anilina:formaldehído. Las experiencias a escala de laboratorio serán suficientes para determinar las condiciones de reacción exactas que se necesitan para producir una composición de poliamina particularmente deseada. En general, puede afirmarse que las poliaminas útiles producidas por el procedimiento de la invención contienen de 5 a 85 por ciento en peso de diamina, preferiblemente de 25 a 80 por ciento en peso de diamina, más preferiblemente de 40 a 70 por ciento en peso de diamina, y lo más preferiblemente de 45 a 60 por ciento en peso de diamina, estando basados los porcentajes en el peso total de la poliamina. La proporción exacta de reaccionante amínico se selecciona de acuerdo con la aplicación a que se destina la poliamina.

Las poliaminas que se producen por el procedimiento de la invención son materiales muy útiles. Por ejemplo, las poliaminas pueden ser utilizadas para reticular elastómeros que contengan grupos cloro pendientes o libres, tales como los que se obtienen por polimerización de una mezcla de óxido de butileno y epiclorhidrina. Las poliaminas pueden ser utilizadas como agentes de curado en la producción de elastómeros de poliuretano y como endurecedores en las formulaciones de resinas de poliepóxido. Las poliaminas pueden ser tratadas con fosgeno para producir poliisocianatos, los cuales son utilizables, por ejemplo, en la producción de resinas de poliuretano. Las poliaminas



pueden ser hechas reaccionar con epóxidos vecinales, tales como óxido de propileno, para producir polioles que son utilizables, por ejemplo, en la producción de resinas de poliuretano o plastificantes. Las poliaminas pueden ser utilizadas, además, como intermediarios de reacción en procesos conocidos que emplean aminas aromáticas primarias o secundarias.

Los ejemplos que siguen inmediatamente ilustran más el procedimiento de la invención y las nuevas poliamidas producidas con él.

EJEMPLO 4

La Poliamina G fué producida utilizando un equipo y un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 1 con las modificaciones siguientes:

En un matraz de reacción Pyrex de 500 ml. se calentó hasta 130-135°C., 2,6-dimetilanilina (194 g., 1,60 moles) conteniendo 0,0114 moles de ácido clorhídrico. En el matraz se cargó formaldehído (0,400 moles de solución acuosa al 37 por ciento) por debajo del nivel del líquido a lo largo de un período de dos horas y media, mientras se destilaba agua a través de un condensador de cuello de cisne. La mezcla de reacción fué mantenida a 130-135°C. durante el período de alimentación y durante cinco horas después. Seguidamente, se redujo gradualmente la presión has 1 mm. mientras se mantenía la mezcla de reacción a 135°C., con el fin de destilar el agua residual y cualquier 2,6-dimetilanilina sin reaccionar. El peso molecular medio del producto, poliamina G, era de 256; el peso equivalente de acetilación era de 130,6; y el peso equivalente de hidrógeno



activo era de 68,2. El análisis cromatográfico en fase de vapor indicó que la poliamina G era 2,6,2',6'-tetrametil-4,4'-metilenodianilina esencialmente pura.

EJEMPLO 5

5 La poliamina H fué producida utilizando un equipo y un procedimiento análogos a los descritos en el ejemplo 4, pero con las siguientes modificaciones:

10 El formaldehído (0,500 moles de solución acuosa al 37 por ciento) fué hecho reaccionar con N-metilanilina (2,00 moles) conteniendo 0,0143 moles de ácido clorhídrico. Las condiciones de alimentación, coción y rectificación fueron las mismas que en el ejemplo 4. El peso molecular medio, el peso equivalente de acetilación y el peso equivalente de hidrógeno activo del producto, poliamina H, eran de 268, 115,1 y 108,2., respectivamente. El peso equivalente de hidrógeno activo bajo indica una emigración parcial de los grupos metilo desde el N hasta el anillo. El análisis cromatográfico en fase de vapor reveló que la poliamina H contenía tres diaminas isoméricas; 15 la N, N'-dimetil-2,2'-metileno dianilina, la N,N'-dimetil-2,4'-metileno dianilina y la N,N'-dimetil-4,4'-metileno dianilina, en la proporción aproximada de 3,2:21,1:75,7, respectivamente.

EJEMPLO 6

25 Con el fin de demostrar más las distinciones entre las poliaminas producidas por el procedimiento de la invención y las hasta ahora conocidas y posibles de obtener, se efectuaron análisis infrarrojos tanto sobre la fracción de diamina como sobre la poliamina entera de las poliaminas A y C, respectivamente. Estas aminas se describen arriba en 30



el ejemplo 2, en el cual se ve que la poliamina A fué producida por el método de la patente de Estados Unidos nº 2.683.730 y que la poliamina C fué producida por el procedimiento de la invención.

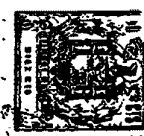
5 Los espectros infrarrojos fueron tomados de soluciones al 4 por ciento de la amina en N,N'-dimetilformamida. Este disolvente es adecuado para utilizarlo en el exámen de espectros de rayos infrarrojos en las siguientes gamas de longitud de onda: 2-3 micras, 3,8-5,7 micras, 10-11,2
10 micras y 11,7-14,8 micras.

La tabla siguiente identifica los espectros infrarrojos de las poliaminas representadas en las figuras 3 a 6:

TABLA II

15	<u>Figura</u>	<u>Poliamina</u>
	3	Poliamina A
	4	Poliamina C
	5	Fracción de diamina de la poliamina A
20	6	Fracción de diamina de la poliamina C

Como se señaló arriba en el ejemplo 2, los máximos que aparecen a unas 12,3 micras son característicos de la sustitución para y de la sustitución 1,2,4- en un anillo aromático, y los máximos que aparecen a unas 13-13,3
25 micras son característicos de la sustitución orto en un anillo aromático. Los espectros representados en las figuras 3 a 6 indican la proporción de sustitución orto a sustitución para que se encuentra en las aminas de la invención (poliamina C) notablemente más elevada que la que se
30 encontró en las poliaminas hasta ahora conocidas y posibles



de obtener (poliamina A).

La utilidad de las poliaminas aromáticas de la invención es acrecentada por el hecho de que las nuevas poliaminas tienen puntos de fusión más bajos y viscosidades más bajas que las que se podían obtener hasta ahora con las poliaminas aromáticas de peso molecular comparable. Por ejemplo, el compuesto 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano es un material asequible comercialmente que es utilizable para la reticulación de elastómeros de poliuretano, Sin embargo, está limitado en su uso debido a que es un sólido a la temperatura ambiente. Empleando el procedimiento de la presente invención para hacer reaccionar ortocloroanilina con formaldehído, se pueden preparar mezclas de poliaminas imposibles de obtener hasta ahora, que tienen una gran proporción de 2,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano. Estas mezclas tienen intervalos de fusión ligeramente más bajos que el isómero hasta ahora conocido, el 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano. Lo que es más importante es que cuando se calienta hasta fundirla la amina que tienen una gran proporción de 2,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano, dicha amina puede ser enfriada hasta la temperatura ambiente y más baja, y conservará su carácter líquido durante varios días antes de que empiece a cristalizar lentamente. Esta propiedad imposible de obtener hasta ahora, es de una ventaja importante en la preparación de sistemas de resinas reactivas, puesto que dichos sistemas de resinas reactivas pueden ser tratados a temperaturas significativamente más bajas con los consiguientes aumentos ventajosos de duración en envase. La preparación y utilidad de un producto de condensación de



orto-cloroanilina/formaldehido es ilustrada en el ejemplo siguiente:

EJEMPLO 7

5 El método de preparación era análogo al descrito en el ejemplo 1. En un matraz de reacción de 22 litros se cargaron 15.000 g. de orto-cloroanilina (117,5 moles) y 95,5 g. de un ácido alcanosulfónico mixto que tenía un peso equivalente de 10,5 (0,905 moles). La proporción molar de amina: catalizador ácido era, por consiguiente, de 130:1. La mezcla fué calentada hasta 130°C. y se añadieron 2.415 g. de formaldehido acuoso al 37 por ciento (29,75 moles). La proporción molar de amina:formaldehido era de aproximadamente 4:1. La poliamina fué hecha reaccionar y fué recuperada de una manera análoga a la descrita en el ejemplo 1, para obtener 7.420 g. de producto de poliamina I. La poliamina I fué sometida a intercambio de iones para eliminar el catalizador, y el producto tenía las propiedades siguientes:

20	Peso equivalente de hidrógeno activo	68,3
	Peso molecular	318 ± 3%
	pH	7,8
	Porcentaje en peso de diamina	74,2

25 El análisis cromatográfico en fase de vapor reveló la siguiente distribución de isómeros en la fracción de diamina:

- 2,2'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano - 2'1 por ciento
- 2,4'-diamino- 3,3'-diclorodifenilmetano - 25'3 por ciento
- 4,4'-diamino- 3,3'-diclorodifenilmetano - 72'6 por ciento

30 La poliamina I fué utilizada para reticular

300274



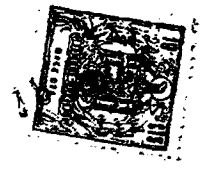
un elastómero de poliuretano. El procedimiento fué el siguiente:

5 Se produjo un prepolímero vertiendo 384 gramos de diisocianato de toluileno (una mezcla 80/20 de diisocianato de 2,4-tolileno y de 2,6-tolileno) en 1294
gramos de polipropilenglicol seco con un peso molecular de 1.225 y un índice de hidroxilo de 89,8. La mezcla resultante fué agitada seguidamente durante 3 horas a 80-85°C, bajo una atmósfera de nitrógeno, y, seguidamente, fué en-
10 friada. El prepolímero resultante tenía un peso equivalente de 674 y un contenido de -NCO libre de 6,23 por ciento.

El prepolímero arriba descrito (148,3 gramos) fué calentado hasta 65°C y sometido a un vacío de 2 mm. de mercurio para desgasificarlo. El vacío fué
15 suprimido por introducción de nitrógeno, y se añadieron 26,7 gramos de poliamina I líquida (que estaba a la temperatura ambiente - unos 25°C) y se agitó la mezcla. La mezcla resultante tenía un tiempo de gelificación que excedía sustancialmente de 5 minutos. Cuando se utiliza
20 el 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano hasta ahora disponible, en lugar de la poliamina I, la amina ha de ser calentada hasta 100-105°C con el fin de licuarla, y, entonces, el tiempo de gelificación de la mezcla de prepolímero/resina de amina es de aproximadamente 4 minutos.

25 La mezcla de prepolímero/poliamina I fué colada en vasijas de aluminio y en un plato cromado de 152 mm. por 203 mm., y se curó durante 20 horas a 100°C. El elastómero tenía las siguientes propiedades:

1007A

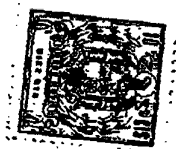


	Dureza Shore A	93
	" " D	45
	Resistencia a la tracción	130,6 kg/cm ²
	Alargamiento	200 por ciento
5	Resistencia al desgarre de graves	4.357 kg/metro
	Módulo al 100% de alargamiento	81,8 kg/cm ²
	Deformación por compresión (22 ho- ras a 70°C, comprimido en un 25%)	26 por ciento

La poliamina I ha sido utilizada para re-
10 ticular prepolímeros que tenían un contenido de -NCO libre
tan elevado como de 13,44. Cuando se utiliza el 4,4'-diami-
no-3,3'-diclorodifenilmetano disponible hasta ahora, el lí-
mite superior del contenido de -NCO en el prepolímero es
de aproximadamente 8% utilizando el mismo procedimiento (es
15 decir, colada a mano). Las ventajas resultantes que provienen
del uso de las poliaminas de la invención, son que se pueden
producir poliuretanos moldeados más altamente reticulados y
por ello, más duros y más resistentes.

En un segundo aspecto principal, la in-
20 vención se refiere a nuevos poliisocianatos aromáticos que
son derivados de ciertas poliaminas aromáticas nuevas de la
invención. Las poliaminas utilizadas para esta finalidad
son aquéllas en las cuales los grupos amino activos (es
decir, los que contienen átomos de hidrógeno aminicos)
25 están presentes solamente como aminas primarias. Las po-
liaminas no deben contener tampoco otros grupos que con-
tengan hidrógeno reactivo (por ejemplo, hidróxilo, sulfami-
lo, N-alcohilsulfamilo). Los poliisocianatos aromáticos
se producen tratando con fosgeno la nueva poliamina aromá-
30 tica. La reacción de tratamiento con fosgeno es conocida en

330874



la técnica y es ilustrada por el siguiente ejemplo:

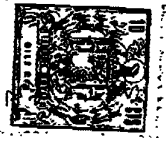
EJEMPLO 8

Producción de poliisocianato aromático

5 En un matraz de reacción de vidrio, de 4
bocas, de fondo redondo, de 2 litros, equipado con agitador,
condensador, termómetro, tubo de entrada de gas para intro-
ducir fosgeno, y un embudo de goteo provisto de camisa de
vapor de agua para la introducción de poliamina, se añadieron
10 1175 gramos de orto-diclorobenceno como vehículo de la reac-
ción. El contenido del matraz fué enfriado hasta 0°C. con
un baño de enfriamiento. Se añadió al matraz fosgeno líqui-
do (396 gramos; 4 veces el teórico). A lo largo de un período
de una hora, se añadieron al matraz 102 gramos de la poliami-
15 na producida en el ejemplo 1, mientras se mantenía la tem-
peratura a 0°C. Se alimentó fosgeno gaseoso por debajo de la
superficie de la mezcla de reacción, a la velocidad de 8,8
litros por hora (C.N.), de una manera continua durante
todo el ensayo, con el fin de mantener un gran exceso de
20 fosgeno para reducir al mínimo las reacciones secundarias.
Después de la adición se aumentó gradualmente la temperatura
hasta 145°C., y se mantuvo a esta temperatura durante 6 ho-
ras. La mezcla fué enfriada hasta 30°C., filtrada para eli-
minar cualquier traza de sólidos, y el disolvente orto-
25 diclorobenceno fué eliminado por destilación fraccionada.

El producto residual pesaba 125,5 gramos
y tenía un peso equivalente de isocianato de 135,1 deter-
minado por valoración con n-butilamina de acuerdo con el
procedimiento de ensayo de la ASTM D1638-61T. El producto
30 residual tenía un peso molecular medio de 335 determinado

J. J. J. J. J.

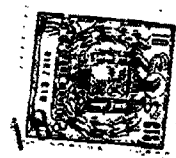


por el método "Termométrico" en solución en cloroformo. Seguidamente, se sometió el producto a destilación fraccionada en un destilador molecular. El destilado consistía en un 62,35 por ciento en peso del producto y tenía un peso molecular medio de 260. El peso molecular medio del residuo era de 772. Suponiendo que el destilado consistía enteramente en di- y triisocianatos, el producto de poliisocianato contenía en conjunto un 55,4 por ciento en peso de diisocianato.

Los poliisocianatos aromáticos preferidos son aquellos que derivan últimamente de la anilina, alcoholanilinas en las que las partes de alcohol no tienen más de 4 átomos de carbono, y cloroanilinas. (Las aminas aromáticas arriba mencionadas son condensadas primeramente con formaldehído de acuerdo con el procedimiento de la invención, y la poliamina resultante es tratada con fosgeno para producir el poliisocianato).

Una característica particularmente útil e inesperada de la invención es que se habilita un método mediante el cual se puede producir bis(isocianato-fenil)metano en una forma que es líquida a la temperatura ambiente. Este material está disponible en el mercado actualmente como el isómero del 4,4'-bis(isocianatofenil)metano, que es sólido a la temperatura ambiente. En muchas aplicaciones es mucho más conveniente emplear líquidos que sólidos.

Esta característica inesperada de la invención resulta posible por el hecho de que el nuevo procedimiento de la invención produce polimetileno poliari-laminas que son inesperadamente más ricas en enlaces orto



que las que era posible obtener hasta ahora. Como resultado de ello, los poliisocianatos producidos a partir de poliaminas que son producidas de acuerdo con el procedimiento de la invención, se caracterizan por ser mezclas que tienen un elevado porcentaje de enlaces orto. Estas mezclas tienen puntos de fusión más bajos que las composiciones actualmente disponibles que tienen un mínimo de enlaces orto.

De acuerdo con esta característica útil de la invención, es conveniente producir primeramente poliaminas que sean ricas en metilendianilinas. Estos pueden ser llevado a cabo mediante el empleo de una proporción molar elevada de amina:formaldehído, por ejemplo, de hasta 10:1. Después de recuperar el producto de poliamina, existen dos métodos alternativos que pueden ser empleados. Las metilendianilinas pueden ser recuperadas del producto de poliamina por destilación fraccionada bajo presión reducida y, seguidamente, tratadas subsiguientemente con fosgeno para producir el bis(isocianatofenil)metano, o bien se puede tratar con fosgeno el producto de poliamina, y el poliisocianato resultante puede ser destilado fraccionadamente bajo presión reducida para recuperar el bis(isocianatofenil)metano. Este último método alternativo se prefiere generalmente, en especial cuando se desea un diisocianato particularmente puro, ya que la reacción de tratamiento con fosgeno puede provocar cierta polimerización a polímeros superiores. Los diisocianatos líquidos así producidos son útiles como intermedios de reacción en conocidos procedimientos que utilizan diisocianatos y son especialmente deseables debido a su carácter líquido.

300274



El principio arriba tratado es aplicable, generalmente, a los poliisocianatos aromáticos de la invención que tienen puntos de fusión más bajos y viscosidades más bajas que los poliisocianatos aromáticos de peso molecular comparable posibles de obtener hasta ahora. En muchas aplicaciones, esta viscosidad y punto de fusión más bajos mejoran la utilidad de los poliisocianatos. Es ilustrativa de esta utilidad la reacción de los nuevos poliisocianatos con poliaminas para formar poliureas útiles como elastómeros. Los poliisocianatos son también valiosos intermediarios en la producción de poliuretano.

EJEMPLO 9

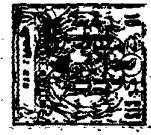
Este ejemplo compara varias características de los poliisocianatos aromáticos de la invención con los poliisocianatos aromáticos hasta ahora conocidos.

El poliisocianato A fué producido por un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 8 arriba. El poliisocianato B es un producto comercial producido de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos nº 2.683.730. El análisis cromatográfico en fase de vapor reveló la siguiente distribución de isómeros de la fracción de diisocianatos de los poliisocianatos arriba identificados:

TABLA III

Distribución isómerica de diisocianatos

<u>Poliisocianato</u>	<u>% de diisocianato</u>	<u>% en peso de isómero</u>		
		<u>2,2'</u>	<u>2,4'</u>	<u>4,4'</u>
A	47,4	6,34	36,71	56,95
B	39,4	---	1,8	98,2



Los poliisocianatos arriba identificados fueron sometidos también a análisis infrarrojo en una solución al 4 por ciento (en peso) en N,N-dimetil-formamida. La figura 7 representa el espectro encontrado para el poliisocianato B, y la figura 8 representa el espectro encontrado para el poliisocianato A. Comparando los máximos que aparecen a unas 12,3 y a unas 13,2 micras, se ve que el poliisocianato A tiene una proporción de sustitución orto a sustitución para significativamente más elevada que el poliisocianato B.

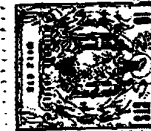
EJEMPLO 10

Se prepararon elastómeros de poliuretano a partir de poliisocianato B (el poliisocianato hasta ahora disponible descrito arriba en el ejemplo 9) y a partir de poliisocianato C. El poliisocianato C era una mezcla de varios poliisocianatos preparados de acuerdo con la presente invención por procedimientos análogos al descrito en el ejemplo 8. El poliisocianato C tenía un peso equivalente de 140 y un contenido de -NCO del 30 por ciento, mientras que el poliisocianato B tenía un peso equivalente de 135,6.

Los elastómeros fueron preparados por el procedimiento directo a partir de las siguientes formulaciones:

<u>Componente</u>	<u>Elastómero B</u>	<u>Elastómero C</u>
Poliisocianato B	35,2	---
Poliisocianato C	---	36,3
Poliol (1)	100	100
Sílice "Blanc-Rouge"	94	94
Sílice "Cab-o-sil M-5"	6	6

300274



(1) Una mezcla de triisopropanolamina y polipropilenglicol con un peso molecular de 1225, teniendo la mezcla un índice de hidróxilo de 121,26.

5 El procedimiento para la preparación de los elastómeros fué el siguiente:

Se mezclan el polioliol y las cargas y se calienta a 120°C y a 2,5 milímetros de mercurio durante 3 1/2
10 horas para eliminar la humedad. Se enfría hasta 60°C. y se reduce la presión introduciendo nitrógeno. Se añade el poliisocianato, se mezcla y se calienta hasta 80°C. durante aproximadamente 1/2 hora. Se moldea por colada y se cura a 120°C. durante 20 horas.

15 Las propiedades representativas de los dos elastómeros se representan en la Tabla IV siguiente:

TABLA IV

Propiedades de los elastómeros

20	<u>Elástomero B</u>	<u>Elastómero C</u>
Dureza Shore A	91	89
Tracción - kg/cm ²	122,50	161
Desgarre-kg/metro	2714,3	2625
Alargamiento - porcentaje	50	75

25 Se indica que el elastómero C producido a partir del poliisocianato de la invención, tiene una resistencia a la tracción substancialmente más alta que el elastómero preparado a partir del poliisocianato hasta ahora disponible.

30 Una realización muy útil de la invención re-



side en las composiciones de poliuretano que comprenden el producto de reacción de los poliisocianatos aromáticos nuevos de la invención con uno o más polioles. Para esta finalidad se puede emplear una gran variedad de polioles, por ejemplo, uno o más polioles de las siguientes clases de composiciones.

5

(a) Poliesteres y poliéster-éteres terminados por hidróxilos;

10

(b) Polihidroxialcanos y sus productos de adición con óxido de alcoholeno;

(c) Trialcanolaminas y sus productos de adición con óxido de alcoholeno;

(d) Alcoholes derivados de mono- y poliaminas por adición de óxidos de alcoholeno;

15

(e) Azúcares y derivados de azúcares no reductores y sus productos de adición con óxido de alcoholeno;

(f) Productos de adición de productos de condensación ternarios de aminas aromáticas/fenol/aldehidos;

(g) Productos de adición de ácidos fosforados y polifosforados, y diversos fosfitos y fosfonatos terminados por hidróxilo con óxido de alcoholeno;

20

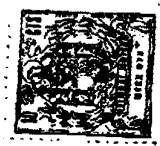
(h) Productos de adición de polifenoles con óxidos de alcoholeno;

(i) Politetrametileno glicoles.

25

Los poliesteres terminados por hidróxilo ilustrativos son aquéllos que se preparan por polimerización de una lactona (preferiblemente una épsilon-caprolactona) en presencia de un iniciador que contiene hidrógeno activo como se describe en la patente de Estados Unidos nº 2.914.556. También son utilizables los poliesteres pro-

30



cedentes de ácidoadípico y dioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y trioles tales como 1,1,1-trimetilpropano y 1,2,6-hexanotriol, glicerina. También pueden ser utilizados con buenos resultados los copolímeros de lactonas y óxidos de alcoholeno.

Los polihidroxicarbonos ilustrativos incluyen el etilenglicol, propilenglicol, 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxiбутано, 1,4-dihidroxiбутано, 1,4-, 1,5- y 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,6- y 1,8-dihidroxiоктано, 1,10-dihidroxiдеcano, glicerina, 1,2,5-trihidroxiбутано, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritrita, xilita, arabita, sorbita y manita. Los productos de adición de óxido de alcoholeno de los polihidroxicarbonos arriba ilustrados pueden ser empleados también, preferiblemente el óxido de etileno, el óxido de propileno, el epoxibutano o mezclas de los mismos, productos de adición de dichos polihidroxicarbonos.

Otra clase útil de polioles que pueden ser empleados son las trialcanolaminas y sus productos de adición con óxido de alcoholeno. Las trialcanolaminas ilustrativas incluyen trietanolamina, triisopropanolamina y tributanolamina. Los productos de adición de óxido de alcoholeno que pueden ser empleados son, preferiblemente, aquellos en los cuales sus partes de oxialcoholeno tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

Otra útil clase de polioles que pueden ser empleados son los productos de adición de las mono- y poliaminas, con óxido de alcoholeno. Las mono- y poliami-

Handwritten signature or initials, possibly 'J. J. ...'



nas son hechas reaccionar preferiblemente con óxidos de alcoholeno que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, los epoxibutanos y sus mezclas. Las mono- y poliaminas adecuadas para reaccionar con los óxidos de alcoholeno incluyen, entre otras, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, las toluidinas, naftilaminas, etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, 1,3-butanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexanodiamina, fenilenodiaminas, toluenodiamina y naftalenodiaminas. Entre los compuestos de los grupos anteriores que son de interés particular están, entre otros, la N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxietyl)etilenodiamina, N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxi-propil)etilenodiamina, N,N,N',N'',N''-pentaquis (2-hidroxi-propil)dietilenotriamina, fenildiisopropanolamina y productos de adición de la anilina con óxidos de alcoholeno superiores. Otros que merecen mención particular son los productos de adición de la anilina con óxido de alcoholeno, o los productos de condensación de anilina substituída/formaldehído, en particular los productos de condensación considerados por la presente invención.

Una clase más de polioles que pueden ser empleados son los azúcares no reductores, los derivados de los azúcares no reductores, y, más preferiblemente, sus productos de adición con óxido de alcoholeno, en los cuales los óxidos de alcoholeno tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Entre los azúcares y derivados de azúcares no reductores considerados están la sacarosa, los alcohol glicósidos tales como el metil glucósido, etil glucósido y similares,



particular los productos de adición de los productos de condensación ternarios de anilina/fenol/formaldehido con óxido de propileno y óxido mixto de propileno y etileno.

5 Los productos de adición de ácidos fosforados y polifosforados con óxido de alcoholeno son otra útil clase de polioles. El óxido de etileno, el 1,2-epoxipropano, los epoxibutanos y el 3-cloro-1,2-epoxipropano son los óxidos de alcoholeno preferidos. El ácido fosfórico, el ácido fosforoso, los ácidos polifosfóricos
10 tales como el ácido tripolifosfórico, son deseables para utilizarlos a este respecto. También son útiles los fosfitos, tales como el fosfito de tris(dipropilenglicol) y los fosfonatos que pueden ser producidos a partir de éstos por calentamiento en presencia de halogenuros de alcoholeno,
15 por ejemplo bromuro de butilo.

Otra útil clase de polioles es la de los politetrametilenglicoles, los cuales son preparados por polimerización de tetrahidrofurano en presencia de un catalizador ácido.

20 El polioliol o la mezcla de polioles empleada pueden tener índices de hidróxilo que varían a lo largo de un amplio margen. En general, los índices de hidróxilo de los polioles empleados en la invención pueden estar comprendidos en el margen de 20 a 1000, preferiblemente de 30 a 600 y, más preferiblemente, de 35 a
25 450. El índice de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido potásico necesarios para la neutralización completa del producto de la hidrólisis del derivado completamente acetilado preparado a partir de
30 1 gramo de polioliol. El índice de hidróxilo puede ser defi-



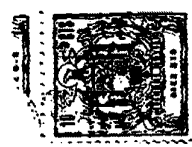
nido, también, por la ecuación:

$$OH = \frac{56,1 \times 1000 \times f}{p. m.}$$

- 5 donde OH = índice de hidroxilo del poliol
 f = funcionalidad, es decir, número medio de
 grupos hidróxilo por molécula de poliol.
 p. m. = peso molecular del poliol.

10 El poliol exacto empleado depende del
 uso final del producto de poliuretano. Por ejemplo, cuando se utiliza para preparar materiales celulares o esponjosos, el peso molecular y el índice de hidroxilo se seleccionan apropiadamente para que den como resultado materiales esponjosos flexibles, semiflexibles o rígidos.
15 Los polioles anteriores poseen, preferiblemente, un índice de hidroxilo de 200 a 1000 cuando se emplean en formulaciones para materiales esponjosos rígidos, de 50 a 250 partes materiales esponjosos semiflexibles, y de 20 a 70 ó más cuando se emplean en formulaciones para
20 materiales esponjosos flexibles. Tales límites no tratan de ser restrictivos, sino que son simplemente ilustrativos del gran número de combinaciones posibles de los polioles correaccionantes anteriores.

25 A veces puede ser conveniente emplear uno o más poliisocianatos orgánicos adicionales en combinación con los poliisocianatos aromáticos de la invención para la producción de los productos de poliuretano de la invención. Se conocen en la técnica una gran diversidad de poliisocianatos y poliisotiocianatos orgánicos utilizables para este fin. Por ejemplo, los isocia-
30



natos preferidos son los poliisocianatos y los poliisotiocianatos de la fórmula general:



5 en la cual G es oxígeno o azufre, x es un entero de dos o más unidades, y R es un radical alcohileno, alcohileno sustituido, arileno o arileno sustituido, un hidrocarburo o un hidrocarburo sustituido que contiene uno o más enlaces aril -NCG y uno o más enlaces alcohol -NCG. R puede incluir
 10 también radicales tales como -RZR-, donde Z puede ser una parte o unidad divalente, tal como -O-, -O-R-O-, -CO-, -CO₂-, -S-, -S-R-S-, -SO₂-, etc. Ejemplos de tales compuestos incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianatos de xilileno, (OCNCH₂CH₂CH₂OCH₂)₂, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de fenileno, diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolileno, diisocianatos de clorofenileno, diisocianato de difenilmetano-4,4', diisocianato de naftaleno-1,5, triisocianato de trifenilmetano-4,4',4'', diisotiocianato de xileno-alfa,alfa', y diisocianato de isopropilbenceno-alfa,4.
 15
 20

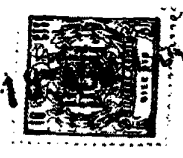
Están incluidos, además, los dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos y los diisocianatos poliméricos de las fórmulas generales



25 en las cuales x e y son dos o más, así como compuestos de la fórmula general:



en la cual x es dos o más y M es un átomo o grupo monofuncional o polifuncional. Ejemplos de este tipo incluyen
 30 diisocianato de etilfosfónico, (C₂H₅P(O) (NCO)₂; diiso-



cianato de fenilfosfónico, $C_6H_5P(NCO)_2$; compuestos que contienen un grupo -Si - NCG e isocianatos derivados de sulfonamidas $R(SO_2NCO)_x$.

5 Los poliisocianatos utilizables adicionales se describen en un artículo de Siefken, Annalen 562, páginas 122-135 (1949).

10 Los productos de poliuretano de la invención pueden tomar la forma de productos esponjados o celulares, elastómeros, recubrimientos superficiales o piezas coladas. Los productos esponjados pueden ser producidos, por ejemplo, mediante la técnica directa en la cual todos los reaccionantes son hechos reaccionar simultáneamente con la operación de espumación. También se puede utilizar para producir materiales esponjosos la técnica del cuasi-prepolímero. En esta técnica, el isocianato es hecho reaccionar primeramente con una parte del polioliol para obtener un producto que tenga un elevado porcentaje de grupos -NCO libre (por ejemplo, de 20 a 50 por ciento), y este producto es esponjado subsiguientemente por reacción con polioliol y agente de espumación. En la producción de elastómeros, es utilizable la técnica del prepolímero. En la técnica del prepolímero, el isocianato es hecho reaccionar con una cantidad de polioliol ligeramente inferior a la estequiométrica para producir un prepolímero que tiene un bajo porcentaje (por ejemplo de 1 a 10 por ciento) de grupos -NCO libres. El prepolímero es convertido subsiguientemente en un elastómero por reacción con un agente de reticulación que tiene átomos de hidrógeno reactivos, tales como una diamina, por ejemplo un bis(aminoclorofenil)-metano.

15
20
25
30



Para producir revestimientos de superficie existen varios tipos de técnicas de reacción conocidas que pueden ser empleadas. Las técnicas siguientes son representativas:

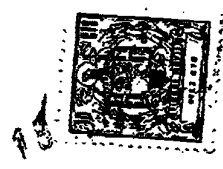
- 5 (1) empleo de un prepolímero que tiene un bajo porcentaje de -NCO libre y que es curado por la humedad atmosférica;
- (2) un sistema de dos componentes en el cual se mezcla un prepolímero con un polioliol justamente antes de la aplicación;
- 10 (3) un sistema en un solo envase que comprende dos ingredientes y que requiere un curado por calor. Uno de los ingredientes es un prepolímero de poliisocianato en el cual los grupos -NCO libres han sido bloqueados (por ejemplo, con fenol) para hacer los grupos isocianato no reactivos hasta no ser desbloqueados por
- 15 el calor. El segundo ingrediente es un polioliol.
- (4) un sistema de un solo componente que no contiene isocianato libre.

20 Los diglicéridos de ácidos grasos no saturados son hechos reaccionar con poliisocianato para reticular las cadenas de éster. El curado tiene lugar a través de un secado oxidante habitual de las cadenas del ácido graso. Los poliuretanos colables son producidos por técnicas similares a las utilizadas para producir los

25 elastómeros. Cada una de las técnicas arriba tratadas es conocida en el oficio. Se indica de nuevo que la utilidad de las poliaminas y de los poliisocianatos de la invención para la producción de productos de poliuretano es grandemente acrecentada porque los puntos de fusión y viscosidades de estos materiales son más bajos que los de los

30

100074



materiales que era posible obtener hasta ahora con productos de poliamina y poliisocianato de peso molecular comparable.

5 La cantidad de poliisocianato empleada variará ligeramente dependiendo de la naturaleza del poliuretano que se está preparando. En general, el equivalente de -NCO total a equivalente de hidrógeno activo total (es decir, hidróxilo más agua, si hay agua presente) debe ser tal que proporcione una relación de 0,8 a 1,2
10 equivalente de -NCO por equivalente de hidrógeno activo y, preferiblemente, una proporción de 1,0 a 1,1 equivalentes de -NCO por equivalente de hidrógeno reactivo.

15 Cuando se están produciendo materiales esponjosos, la espumación puede ser llevada a cabo empleando una pequeña cantidad de agua en la mezcla de reacción (por ejemplo, de 0,5 a 5 por ciento en peso de agua, basado en el peso total de la mezcla de reacción), o utilizando agentes de hinchamiento que se vaporizan por la exotermicidad de la reacción del isocianato
20 con el hidrógeno reactivo, o por combinación de los dos métodos. Todos estos métodos son conocidos en la técnica. Los agentes de hinchamiento preferidos son el agua y ciertos hidrocarburos alifáticos sustituidos por halógeno que tienen puntos de ebullición entre -40°C y 70°C ., y que
25 se vaporizan a la temperatura de la masa en espumación o por debajo de ella. Una nueva clase de agentes de hinchamiento incluye compuestos térmicamente inestables que liberan gases por calentamiento, tales como la N,N'-dimetil-dinitrosotereftalamida.

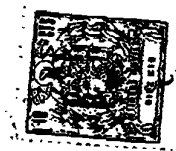
30 La cantidad de agente de hinchamiento



utilizada variará con la densidad deseada en el producto esponjado. En general, se puede afirmar que para 100 gramos de mezcla de reacción que contiene una proporción media de isocianato/hidrógeno reactivo de 1:2, se utilizan de 0,005 a 0,3 moles de gas para obtener densidades comprendidas en el margen de 0,48 a 0,016 gramos/cm³, respectivamente.

Se pueden emplear catalizadores en la mezcla de reacción para acelerar la reacción del isocianato con el hidrógeno reactivo. Tales catalizadores incluyen una amplia diversidad de compuestos, tales como, por ejemplo:

- a) aminas terciarias;
- b) fosfinas terciarias;
- c) bases fuertes, tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos;
- d) sales metálicas ácidas de ácidos fuertes, tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitrato y cloruro de bismuto;
- e) quelatos de diversos metales, tales como los que pueden ser obtenidos a partir de acetilacetona, benzoilacetona, trifluoroacetilacetona, acetoato de etilo, aldehído salicílico, ciclopentanona-2-carboxilato, acetilacetonaimina, bis-acetilacetonaalcoholenodiiminas, salicilaldehídoimina, con diversos metales tales como Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, o iones tales como MoO₂⁺⁺, UO⁺⁺;
- f) alcoholatos y fenolatos de diversos metales, tales como Ti(OR)₄, Sn(OR)₄, Sn(OR)₂, Al(OR)₃ en las que R es alcohol o arilo, y los productos de reacción de alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y



2-(N,N-dialcoholamino)-alcoholes, tales como los conocidos quelatos de titanio obtenidos mediante dichos procedimientos o procedimientos equivalentes;

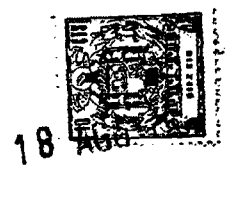
5 g) sales de ácidos orgánicos con una diversidad de metales, tales como metales alcalinos, metales alcalino-térreos, Al, Sn, Pb, Sb, Mn, Co, Ni, y Cu;

h) derivados organometálicos de estaño tetravalente, de arsénico, antimonio y bismuto trivalentes y tetravalentes, y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

10 Las aminas terciarias pueden ser utilizadas como catalizadores principales para acelerar la reacción de hidrógeno reactivo/isocianato o como catalizadores secundarios en combinación con uno o más de los catalizadores metálicos arriba indicados. También se pueden
15 emplear como agentes aceleradores catalizadores metálicos o combinaciones de catalizadores metálicos, sin el uso de aminas. Los catalizadores de estaño son los catalizadores metálicos preferidos. Los catalizadores se emplean en pequeñas cantidades; por ejemplo, de 0,001 por ciento a
20 5 por ciento, basadas en el peso de la mezcla de reacción.

En la producción de productos de reacción esponjados o celulares, está también dentro del alcance de la invención el emplear pequeñas cantidades, por ejemplo, de 0,001% a 5,0% en peso sobre la mezcla de reacción
25 total, de un agente emulsificante, tal como un copolímero en bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno con 10 a 80 por ciento en peso de polímero de siloxano y de 90 a 20 por ciento en peso de polímero de óxido de alcoholeno, tales como los copolímeros en bloque descritos en las Patentes de Estados Unidos números 2.834.748 y 2.917.480.

30 Otra útil clase de emulsificantes son



los copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno
 "no hidrolizables". Esta clase de compuestos difiere de
 los copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno
 arriba mencionados en que la parte de polisiloxano
 5 está unida a la parte de polioxialcoholeno a través de
 enlaces directos de carbono a silicio, en vez de a través
 de enlaces de carbono a oxígeno a silicio. Estos copolí-
 meros contienen, generalmente, de 5 a 95 por ciento en
 peso y, preferiblemente, de 5 a 50 por ciento en peso
 10 de polímero de polisiloxano siendo el resto polímero de
 polioxialcoholeno. Los copolímeros puede ser preparados,
 por ejemplo, calentando una mezcla de (a) un polímero
 de polisiloxano que contiene un grupo hidrocarbonado mono-
 valente substituído por halógeno, unido por silicio, y
 15 (b) una sal de metal alcalino de un polímero de polioxial-
 alcoholeno, hasta una temperatura suficiente para hacer que
 el polímero de polisiloxano y la sal reaccionen para for-
 mar el copolímero en bloque. Otros emulsificantes útiles
 incluyen materiales tales como aceites vegetales polieto-
 20 xilados. Aunque el uso de un emulsificante es conveniente
 para influir sobre el tipo de la estructura esponjada o
 celular que se forma, los productos esponjados de la
 invención pueden ser preparados sin emulsificantes en
 algunos casos.

25 Los poliuretanos de la invención
 son composiciones altamente útiles. Por ejemplo, los ma-
 teriales celulares o esponjosos pueden ser utilizados en
 aplicaciones aislantes, como almohadillados y cojines.
 Los elastómeros pueden ser utilizados como materiales
 30 de junta, por ejemplo, como obturadores de tuberías.



Los revestimientos superficiales pueden ser utilizados para recubrir objetos metálicos de madera y de vidrio. Los poliuretanos colables pueden ser utilizados para encapsular piezas eléctricas, y para fabricar artículos moldeados.

El ejemplo que sigue ilustra un producto de reacción esponjado o celular de poliuretano producido a partir del nuevo poliisocianato aromático de la invención.

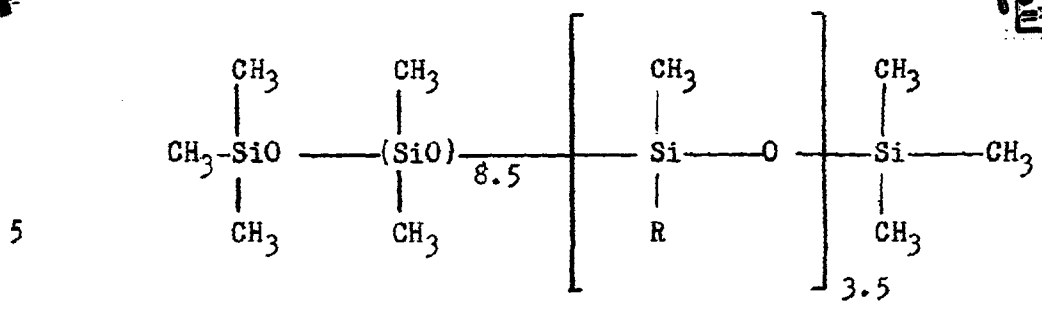
EJEMPLO 11

Se produjo un producto de reacción esponjado o celular de poliuretano mediante la técnica directa, a partir de la siguiente formulación:

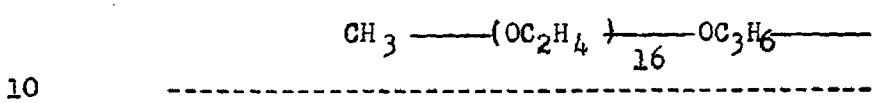
	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Poliisocianato del Ejemplo 8	80,4
	Poliol (1)	100,0
	Monofluorotriclorometano	45,0
	Dilaurato de dibutilestaño	0,6
	N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina	0,3
20	Emulsificante A (2)	1,5

(1) Un producto de adición mixto de óxido de etileno/óxido de propileno (20:80 en peso) con un producto de condensación ternario de anilina/fenol/formaldehido que tiene un índice de hidroxilo de 314 y una funcionalidad de 5,5. El producto de condensación de anilina/fenol/formaldehido a partir del cual se preparó el poliol tenía un peso equivalente de hidrógeno activo de 68,6.

(2) Un copolímero en bloque de polisiloxano-polioxicohileno de la fórmula:



en la cual R representa:



15 El material celular o esponjoso rígido resultante tenía una densidad de 25,3 gramos/centímetro cúbico y tenía un 89,2 por ciento de células cerradas. El tiempo de segregación de la mezcla en espumación fué de 15 segundos, el tiempo de esponjamiento fué de 75 segundos y el tiempo de pérdida de la pegajosidad fué de 75 segundos.

20 En otra útil realización, la invención proporciona una nueva clase de polioles que son producidos mediante la adición de óxido de alcoholeno a las nuevas poliaminas aromáticas de la invención. Los óxidos de alcoholeno considerados son epoxialcanos vecinales que tienen, preferiblemente, de 2 a 4 átomos de carbono y, más preferiblemente, de 2 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 1,2-epoxi-2-metilpropano, mezclas de los mismos, y similares. Los óxidos de alcoholeno se hacen reaccionar con nuevas poliaminas aromáticas de la invención de acuerdo con técnicas conocidas.

30 Las poliaminas preferidas para la con-

300074



versión a polioles son las que derivan de la anilina o de alcohilanilinas (teniendo preferiblemente las partes de alcohol no más de 12 átomos de carbono) y formaldehído, de acuerdo con el procedimiento de la invención.

5 El ejemplo que sigue ilustra la producción de un producto de adición de una de las poliaminas de la invención con óxido de alcoholeno.

EJEMPLO 12

10 La poliamina empleada fué producida por un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 1. La proporción molar de anilina:formaldehído fué de 4:1, la proporción molar de anilina:HCl catalítico fué de 140:1, y la temperatura de la reacción de condensación fué de
15 130°C-135°C. El producto de poliamina tenía un peso molecular medio de 269, un peso equivalente de hidrógeno activo de 52,5, un peso equivalente de acetilación de 103,2, y una funcionalidad media de 5,12.

20 Se cargaron 7.700 gramos de la poliamina arriba descrita, en un matraz de 22 litros. Se añadió al matraz hidróxido potásico (66 gramos) y, seguidamente, se calentó el contenido hasta 150°C. Después, se añadieron al matraz 9790 gramos de 1,2-epoxipropano a una velocidad que permitía un ligero reflujo. 3391 gramos del producto
25 contenido en el matraz de 22 litros fueron trasladados a un matraz de 12 litros, al cual se añadieron 10 gramos de hidróxido potásico y 1275 gramos más de óxido de propileno.

30 El producto procedente del matraz de 12 litros fué enfriado, diluido, con alcohol isopropílico y



hecho pasar sucesivamente a través de columnas de resinas
intercambiadoras de iones de ácido fuerte y de base fuerte.
El alcohol isopropílico fué eliminado seguidamente por
destilación hasta una temperatura final de 185°C. a una
5 presión de 2 mm. de mercurio.

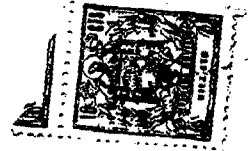
El producto de poliol tenía un índice de
acidez de 0,062, un índice de hidróxilo de 374,9 y un
pH de 7,2. La viscosidad del poliol fué de 40.000 cen-
tipoisés a 60°C. El poliol tenía una longitud media de
10 cadena de polióxipropileno de 1,67 unidades de oxipro-
pileno.

EJEMPLO 13

Por un procedimiento análogo al del Ejem-
15 plo 12, se hicieron reaccionar 8058 .g. de la poliamina
aromática descrita en el Ejemplo 12 con una mezcla de 1290
gramos de óxido de etileno y 7.310 gramos de óxido de
propileno. El índice de acidez del producto de poliol era
de 0,056, el índice de hidroxilo era de 359,5, el pH era
20 de 7,2, la viscosidad era de 6.300 centipoisés a 60°C. y
la longitud media de cadena era de 1,85 unidades de oxial-
cohileno.

Los polioles de la invención pueden tener
índices de hidroxilo que varían a lo largo de un amplio
25 margen, por ejemplo de 20 a 550. El uso final a que se
destina el poliol dictará el índice de hidróxilo parti-
cular.

Los polioles de la invención son composi-
ciones muy útiles. Por ejemplo, pueden ser esterificados
30 con ácidos de aceites secantes para producir composiciones



útiles para el revestimiento de superficies. Los materiales tensioactivos útiles pueden ser producidos a partir de productos de adición de productos de condensación de alcohol de cadena larga (por ejemplo, C_9 a C_{12}) -anilina/formaldehído con óxido de etileno. Los polioles pueden ser utilizados como endurecedores para las resinas de poliepóxido y pueden ser utilizados como compuestos intermedios en las composiciones de poliuretano.

En otra realización valiosa de la invención se refiere a composiciones de poliuretano que se producen a partir de los nuevos polioles de la invención. Tales poliuretanos pueden estar en forma de piezas moldeadas, revestimientos para superficies, elastómeros o productos de reacción celulares o espojados flexibles, semiflexibles o rígidos. Una característica particularmente deseable es que muchos de los materiales celulares esponjosos/rígidos pueden ser dotados de propiedades autoextintoras.

Los poliuretanos se producen por reacción de los nuevos polioles de la invención con uno o más poliisocianatos orgánicos.

Más arriba se habló de catalizadores, agentes de hinchamiento, emulsificantes, poliisocianatos orgánicos y de diversas técnicas de formación de materiales esponjosos o celulares con relación a los productos de poliuretano producidos a partir de los nuevos poliisocianatos aromáticos de la invención. Esta exposición es aplicable igualmente a los poliuretanos producidos a partir de los polioles de la invención. Los nuevos polioles pueden ser utilizados sólo o en mezclas con otros polioles para producir poliuretanos.

3 0274



El siguiente ejemplo ilustra la producción de esponjas de poliuretano a partir de los nuevos poliols de la invención.

EJEMPLO 14

5 Producción de material celular o esponjoso de poliuretano a partir del nuevo poliol

Se produjo un material celular de poliuretano por la técnica directa, a partir de la siguiente formulación:

10	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliol del Ejemplo 12	100
	Monofluorotriclorometano	26
	Dilaurato de dibutil estaño	0,8
	Emulsificante A	1,5
15	Diisocianato de toluileno	54

El tiempo de segregación fué de 14 segundos, el tiempo de formación de material esponjoso o celular fué de 50 segundos, y el tiempo de pérdida de la pegajosidad fué de 55 segundos. La densidad del material celular rígido fué de 32,0 gramos/litro (densidad del núcleo), y el contenido de células cerradas era de 91,4 por ciento. A 23°C la resistencia a la compresión paralela a la dirección de subida de la espuma era de 2,4 kg/centímetro cuadrado y la resistencia a la compresión perpendicular a la dirección de subida de la espuma era de 0,95 kilogramos/centímetro cuadrado.

EJEMPLO 15

30 Se produjo un material celular de poliuretano por la técnica directa, a partir de la formulación siguiente:

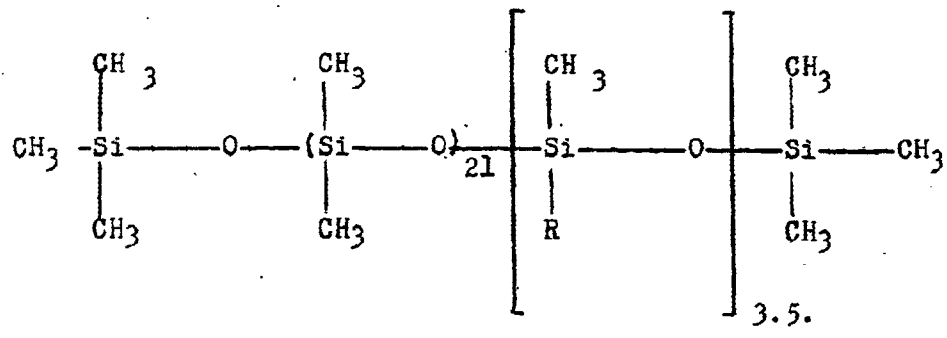


4

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Poliol del Ejemplo 13	100
Monofluorotriclorometano	22
Emulsificante B ⁽¹⁾	1,5
5 Dilaurato de dibutilestaño	0,8
Diisocianato de tolileno	58,6

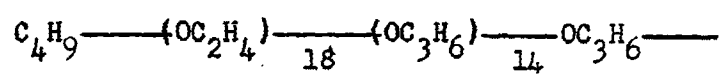
(1) Un copolímero en bloque de polisiloxano-polioxiacohileno de la fórmula:

10



15

en la cual R es un grupo de la fórmula:

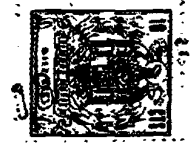


20

El material celular rígido resultante tenía las propiedades siguientes:

Tiempo de segregación	- 14 segundos
Tiempo de subida	- 43 segundos
25 Tiempo de pérdida de la pegajosidad	- 45 segundos
Densidad	- 32,0 gramos/litro
Porcentaje de células cerradas	- 92,5
Resistencia a la compresión paralela a la dirección de subida de la espuma	- 2,8 kgs/cm ² .
30 Perpendicular a la dirección de subida de la espuma	- 0,92 " "

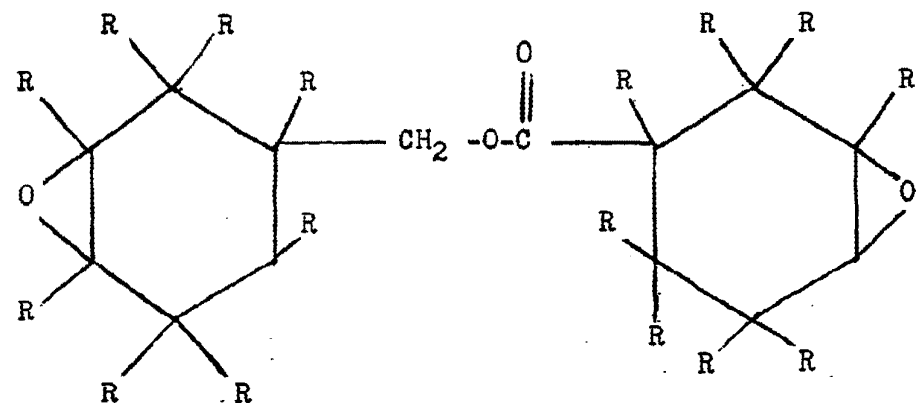
30022



En otra realización valiosa, la invención proporciona composiciones curables que comprenden las nuevas poliaminas aromáticas de la invención y poliepóxido. Los poliepóxidos considerados son, preferiblemente, los que contienen 2 ó 3 grupos epoxi vecinales, tales como las composiciones siguientes:

Poliepóxidos que contienen 2 ó 3 grupos epoxiciclohexilo, tales como los que están representados por las fórmulas generales:

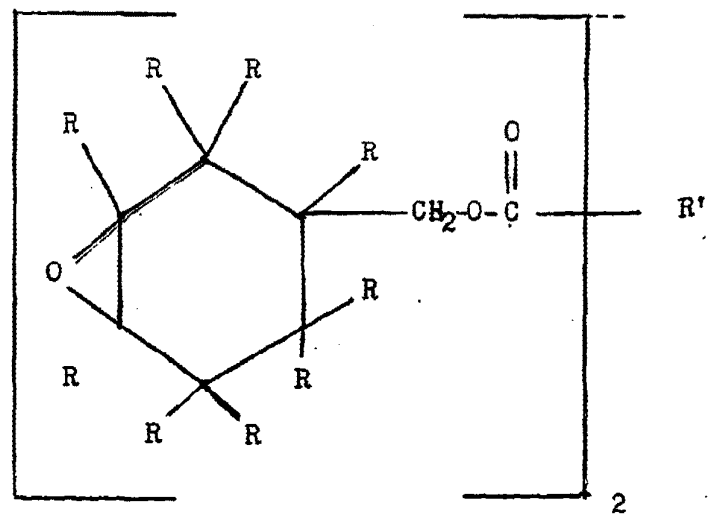
10



15

en la cual cada R representa individualmente un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, como se describe en la patente de Estados Unidos número 2.716.123;

25



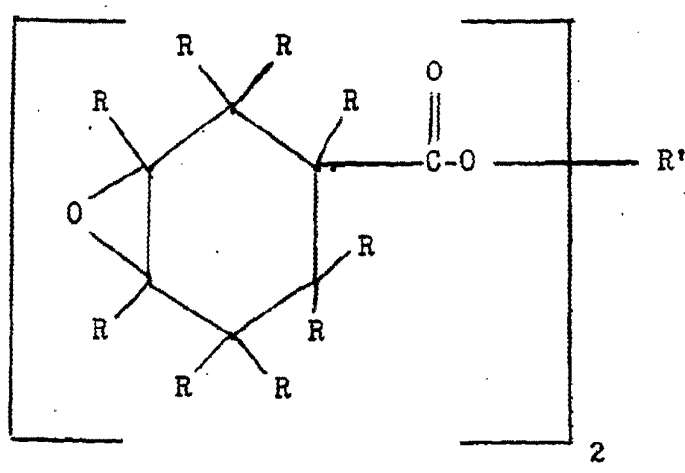
30

274



en la cual cada R representa individualmente un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R' representa un radical hidrocarbonado divalente que contiene de cero a diez átomos de carbono, como se describe en las patentes de Estados Unidos números 2.750.395 y 2.863.881;

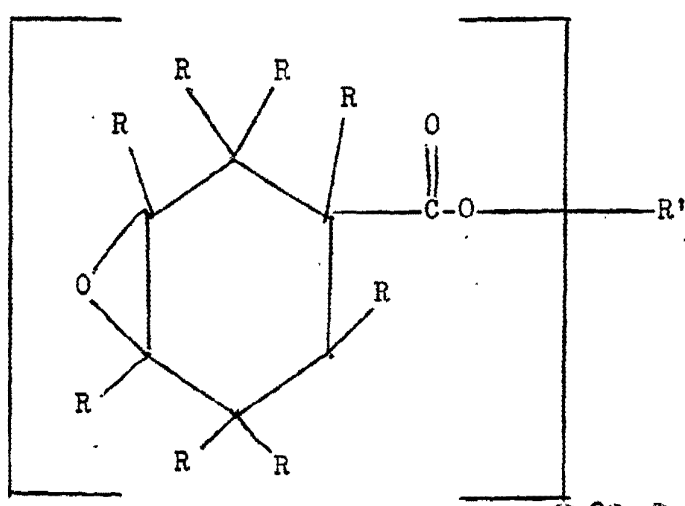
10



15

en la cual cada R representa individualmente un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo inferior que contiene de uno a cuatro átomos de carbono, y R' representa un radical hidrocarbonado divalente que contiene de dos a diez átomos de carbono, como se describe en la patente de Estados Unidos número 2.745.847;

25

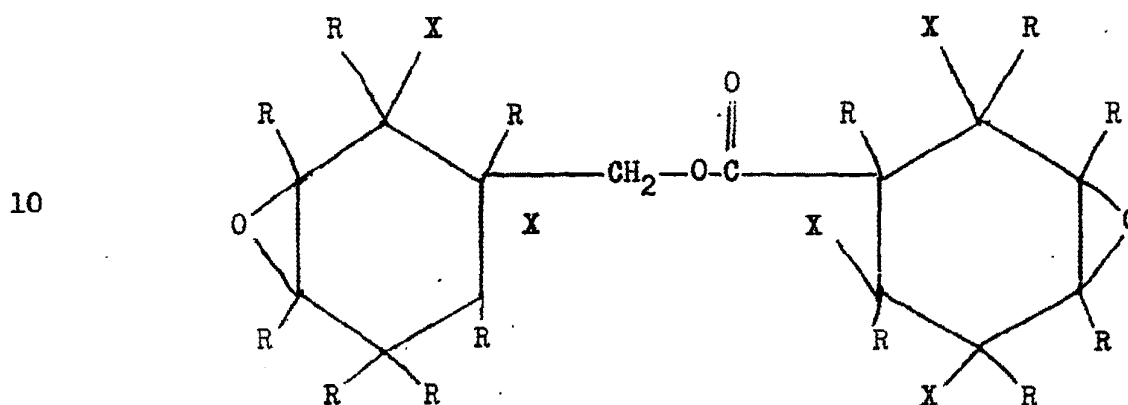


30

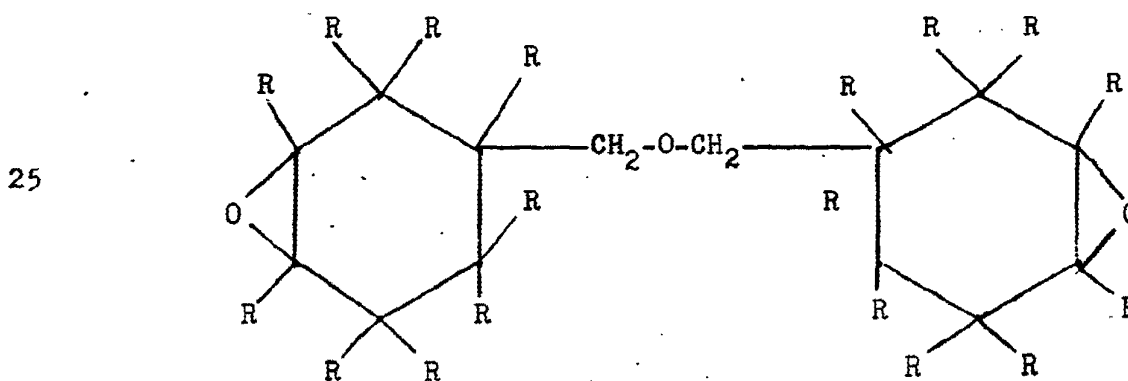
300274



18 AGO
en la cual R' representa un grupo alifático trivalente y
cada R representa individualmente un miembro seleccionado
del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo in-
feriores que tienen de uno a cuatro átomos de carbono, como
5 se describe en la patente de Estados Unidos número 2.884.408;



15 en la cual cada R está seleccionada individualmente del grupo
que consta de hidrógeno y radical alcohilo inferior; cada
X seleccionado individualmente del grupo que consta de hi-
drógeno, halógeno y radical alcohilo inferior; siempre que
por lo menos una de las variables designadas como X sea
20 siempre un halógeno, como se describe en la patente de
Estados Unidos 2.874.167; y



30 en la cual cada R representa individualmente un átomo de



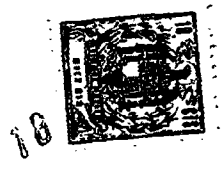
hidrógeno o un grupo alcoholo inferior que contiene de uno a cuatro átomos de carbono.

Ejemplos específicos ilustrativos de los poliepóxidos que caen dentro de las clases representadas por las fórmulas generales descritas arriba, incluyen, entre otros, 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-metilciclohexilmetilo, adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil), éter 6-metil-3,4-epoxiciclohexilmetílico de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, bis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato) de 2-etil-1,3-hexanodiol, tris(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato) de 1,1,1-trimetilol-propano, tris(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato) de 1,2,3,-propanotriol, 1-bromo-3,4-epoxi-ciclohexanocarboxilato de (1-bromo-3,4-epoxiciclohexano-1-il)metilo, sebacato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo) y bis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato) de dietilénglicol.

otra útil clase de poliepóxidos son los que contienen grupos de éter glicidílico, es decir, grupos

del tipo $-O-CH_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-CH_2$. Ejemplos específicos de tales poliepóxidos incluyen éter diglicidílico, éter bis(2,3-epoxiciclopentílico), el diéter diglicidílico de 2,2-bis(para-hidroxifenil)propano y sus productos de condensación superiores y 6-metil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de glicidilo.

Todavía otros epóxidos de interés particular que pueden ser empleados incluyen el 9,10-epoxi-estearato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, el 9,10,11,12-diepoxiestearato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, aceite de soja epoxidado, dióxido de 4-vinilciclohexeno y



dióxido de dicitlopentadieno.

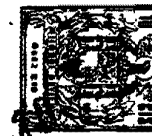
Las proporciones de los componentes de poliamina y de poliepóxido de las nuevas composiciones curables pueden variar ampliamente. En general, sin embargo, los componentes se utilizan en proporción tal que haya presente de aproximadamente 0,9 hasta aproximadamente 1,1 equivalentes de hidrógenos amínico por equivalente de epoxi. Está dentro del alcance de la invención el emplear diversas cargas, pigmentos, otras aminas o poliepóxidos y catalizadores de curado conocidos a base de epóxidos en cantidades convencionales en las composiciones curables de la invención. Las composiciones curables pueden ser convertidas en productos resinosos duros, infusibles y curados mediante una cocción por ejemplo a la temperatura de 85°C., durante 2 horas, seguida por una cocción a 150°C. durante 4 horas.

Los productos curados fueron utilizables en la producción de piezas coladas, revestimientos superficiales, productos estratificados, artículos moldeados y similares.

El ejemplo siguiente ilustra la producción de un producto resinoso y curado a partir de una poliamina aromática de la invención y un poliepóxido:

EJEMPLO 16

La poliamina empleada en este ejemplo fué preparada por un método análogo al descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que la proporción molar de anilina;formaldehído fué de 3:1 a excepción de que la proporción molar de anilina:formaldehído fué de 3:1 y se utilizaron las tres cuartas partes de la cantidad de ácido clorhídri-



co catalítico. El peso equivalente de acetilación fué de 101,8, el peso equivalente de hidrógeno activo fué de 55,1, y el peso molecular medio fué de 300.

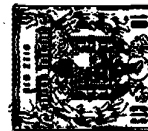
5 Se mezclaron entre sí a 40-50°C., 18,22 gramos de la poliamina arriba descrita y 24,95 gramos de dióxido de 4-vinilciclohexeno, y se vertió en 4 placas de colada de aluminio separadas. Estas fueron curadas a 100°C. durante 3 horas, y se retiró la primera de las cuatro placas. El resto fueron curadas a 160°C. durante 10 3 horas y se retiró la segunda placa. La dos restantes fueron calentadas a 200°C. durante 3 horas y se retiró la tercera placa. La placa restante fué curada a 240°C. durante 3 horas. Se determinó la dureza de cada una de las probetas (Barcol 934-1). Los resultados fueron:

15	<u>Probeta de ensayo</u>	<u>Dureza</u>
	#1	52
	#2	57
	#3	53
20	#4	55

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el día 6 de junio de 1963, bajo el nº 285.959, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatutos sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud



de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Un procedimiento para la producción de poliaminas aromáticas que comprende poner en contacto un aldehído con entre 1,5 y 10 moles de una amina aromática por mol de aldehído a una temperatura de 105°C. como mínimo en presencia de un ácido protónico o un ácido de Lewis que se hidroniza en agua para producir un ácido protónico en el que la relación molar de la amina aromática al ácido protónico o al ácido de Lewis es de 20:1 a 1.000:1.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en el que la amina aromática es anilina, cloroanilina o n-metilanilina.
- 15 3. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en el que la amina aromática es una anilina alcohol-sustituida en la que el grupo alcohol contiene hasta un máximo de 12 átomos de carbono.
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que el aldehído es formaldehído.
- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que el ácido tiene un pKa en agua de 3 o menos.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que la relación molar de amina aromática a aldehído es entre 2:1 y 7:1.
7. Un procedimiento de acuerdo con el punto 6 en que la relación molar es de 3:1 a 6:1.
- 30 8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que la relación molar



de amina aromática a ácido protónico o ácido de Lewis es de 50:1 a 400:1.

9. Un procedimiento de acuerdo con el punto 8 en el que la relación molar es de 100:1 a 150:1.

5 10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en el que la temperatura es de 125 a 250°C.

10 11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en el que el ácido es ácido clorhídrico o ácido metanosulfónico.

12. Un procedimiento para la preparación de poliisocianatos aromáticos que comprende hacer reaccionar con fosgeno una poliamina aromática producida por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 11.

15 13. Un procedimiento de acuerdo con el punto 12 en el que la poliamina aromática es un producto de condensación de anilina o cloroanilina con formaldehído.

20 14. Un procedimiento para la preparación de polioles que comprende hacer reaccionar una poliamina aromática producida por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 11 con al menos un óxido de alcohileno.

25 15. Un procedimiento de acuerdo con el punto 14 en el que el óxido de alcohileno es óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de ellos.

30 16. Un procedimiento de acuerdo con el punto 14 en el que la poliamina aromática es un producto de condensación de anilina o una alcohilanilina con formaldehído.



17. Un procedimiento para la preparación de resinas de poliuretano que comprende hacer reaccionar un poliol con un poliisocianato orgánico, y en que el poliol ha sido producido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 14 a 16 y/o en el que el poliisocianato orgánico es un poliisocianato aromático producido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 12 y 13.

18. Un procedimiento de acuerdo con el punto 17 en el que la reacción se produce en presencia de agua y/o un agente espumador.

19. Un procedimiento para la preparación de resinas poliepóxido que comprende hacer reaccionar un poliepóxido con una poliamina aromática producida por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 11.

20. Un procedimiento de acuerdo con el punto 19 en el que el poliepóxido contiene dos o tres grupos epóxi adyacentes.

21. Un procedimiento para la producción de poliaminas aromáticas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

18 AGO. 1964

Madrid,

P.A.

Alfaro de Elzaburg
Por Poder

3 5274

ESCALA Y CABLE

UNION CARBIDE CORPORATION I/IV

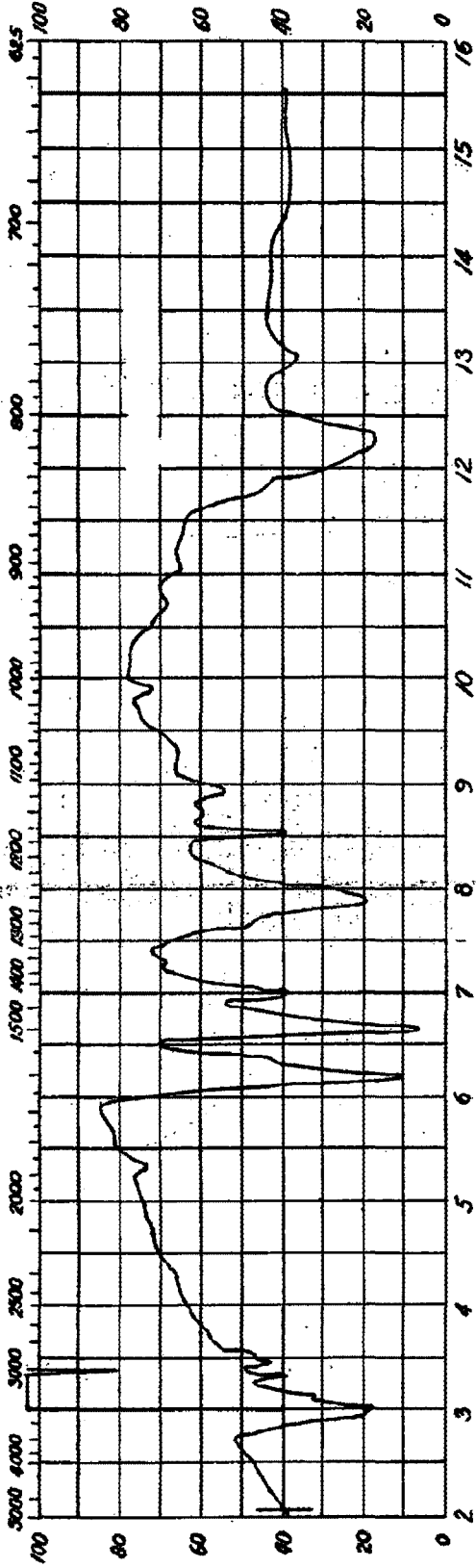


Fig. 1.

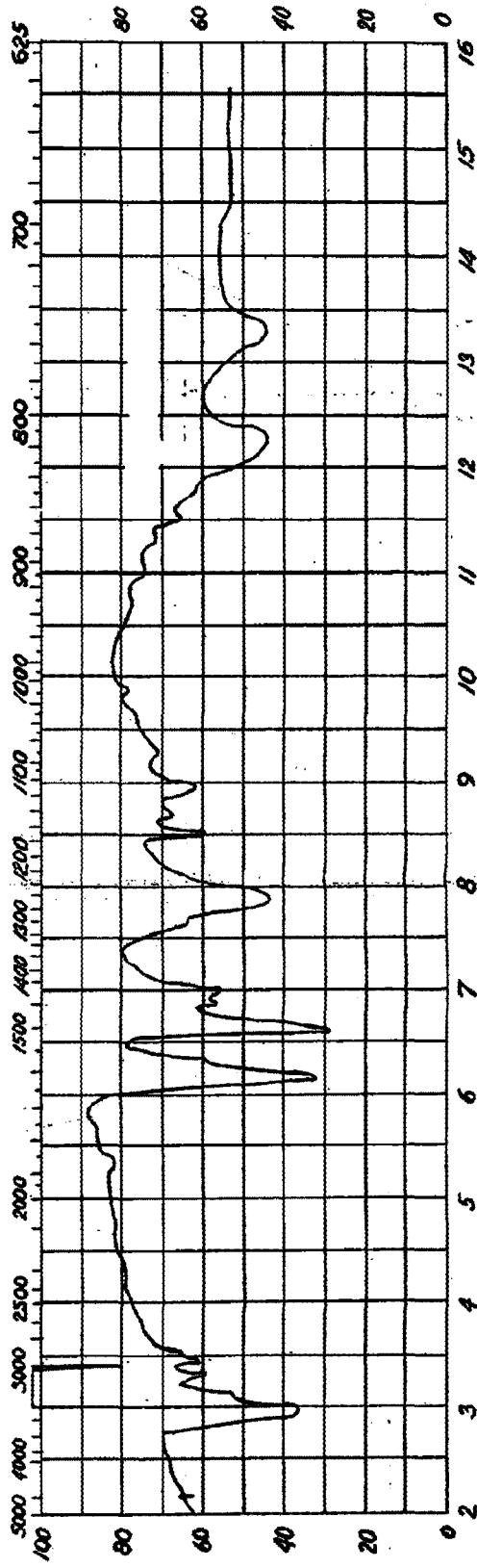


Fig. 2.

300274
300274

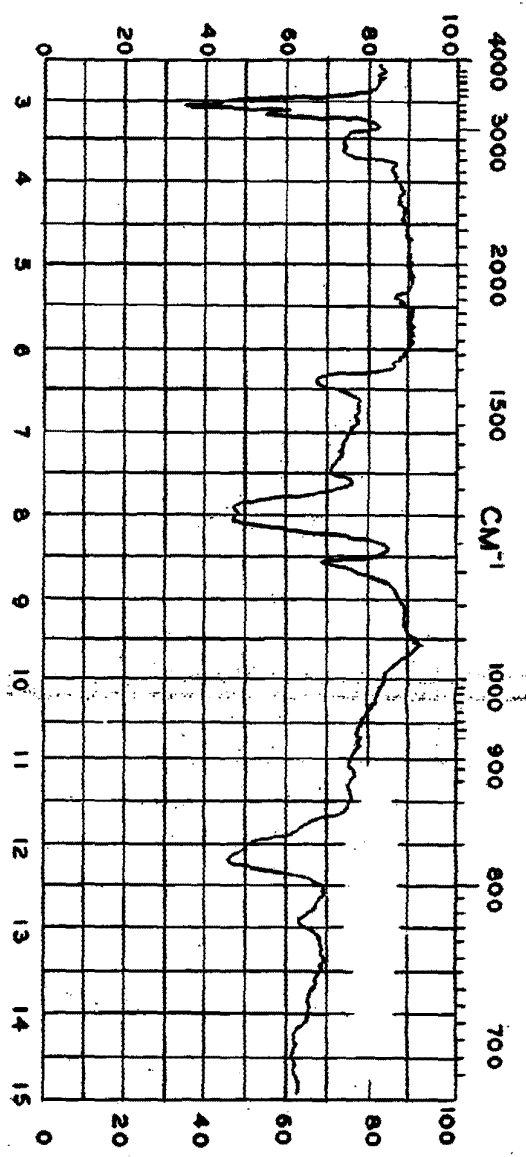


Fig. 3.

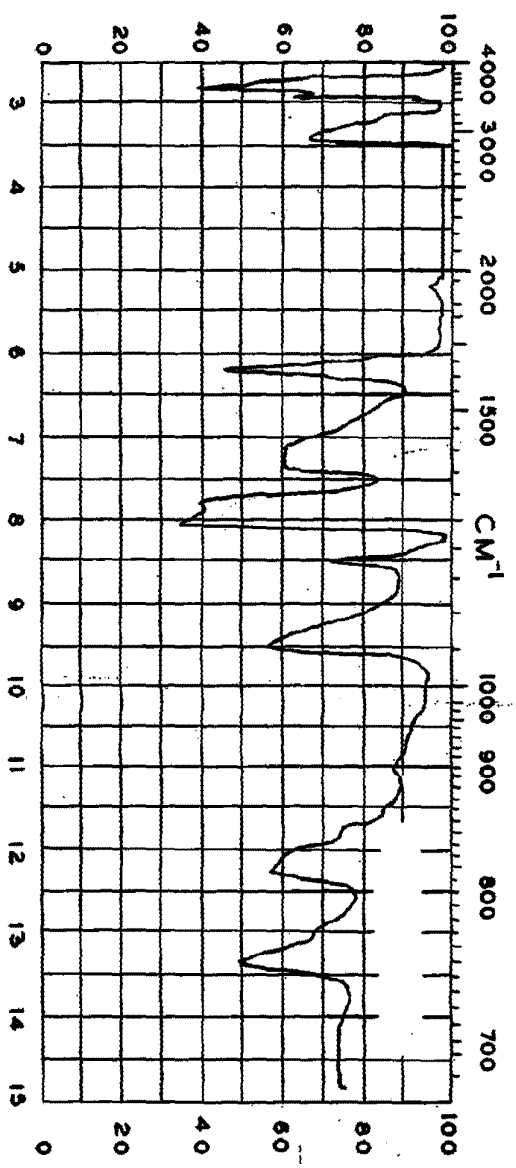
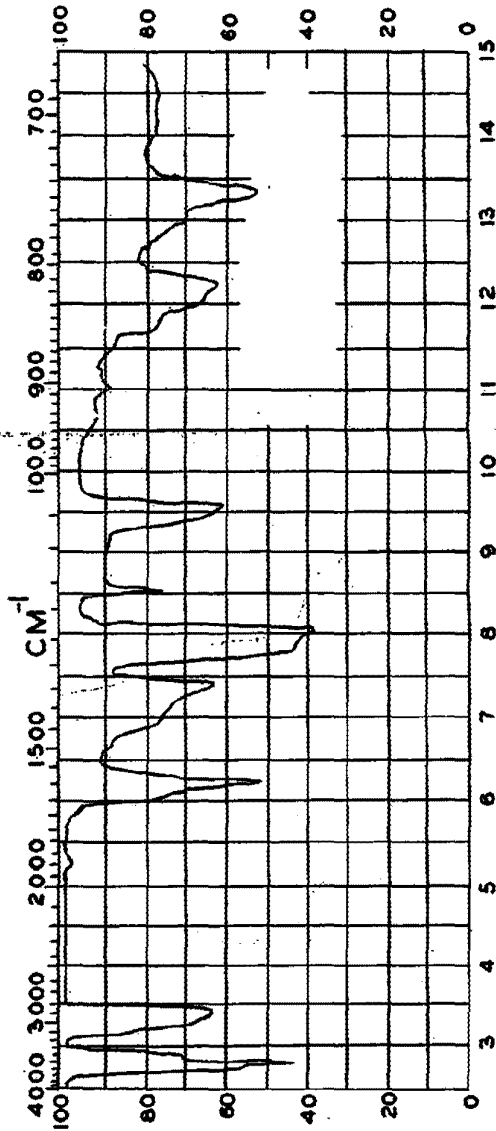
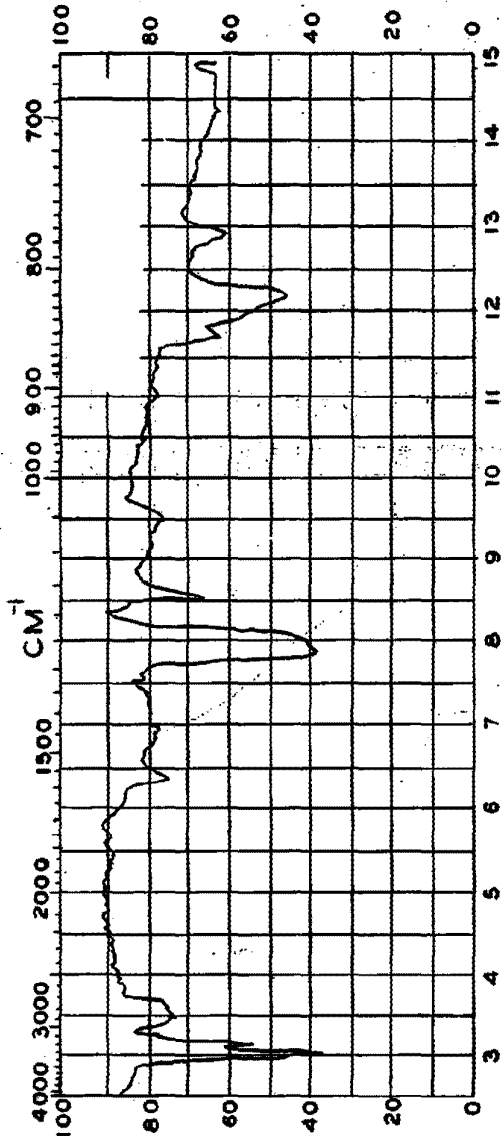


Fig. 4.

3 2074

RECEIVED
UNION CARBIDE CORPORATION





3-27A

Carlin



UNION CARBIDE CORPORATION IVZIV

SPAIN

ESCALA VARIABLE

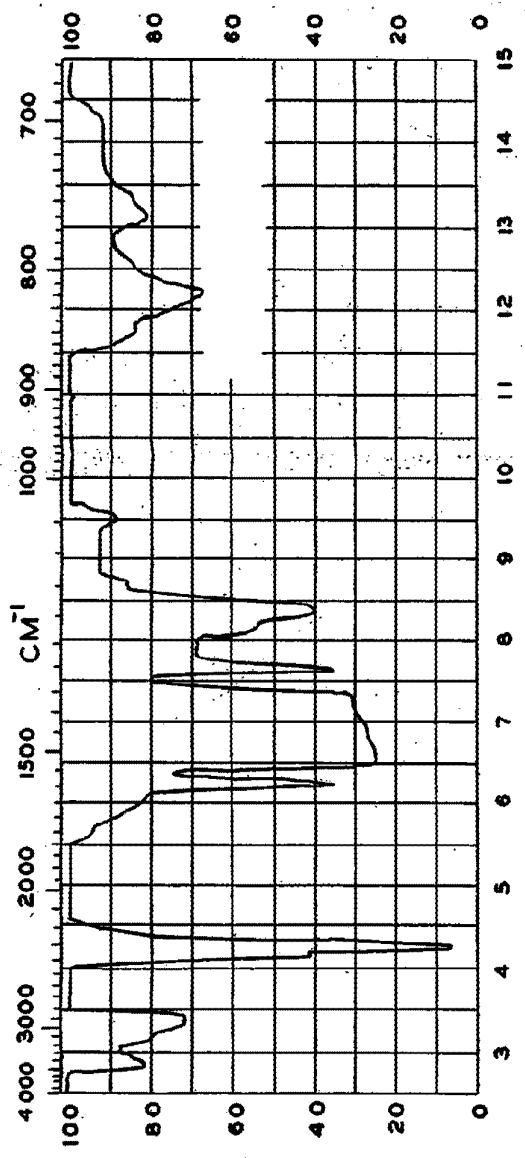


Fig. 7

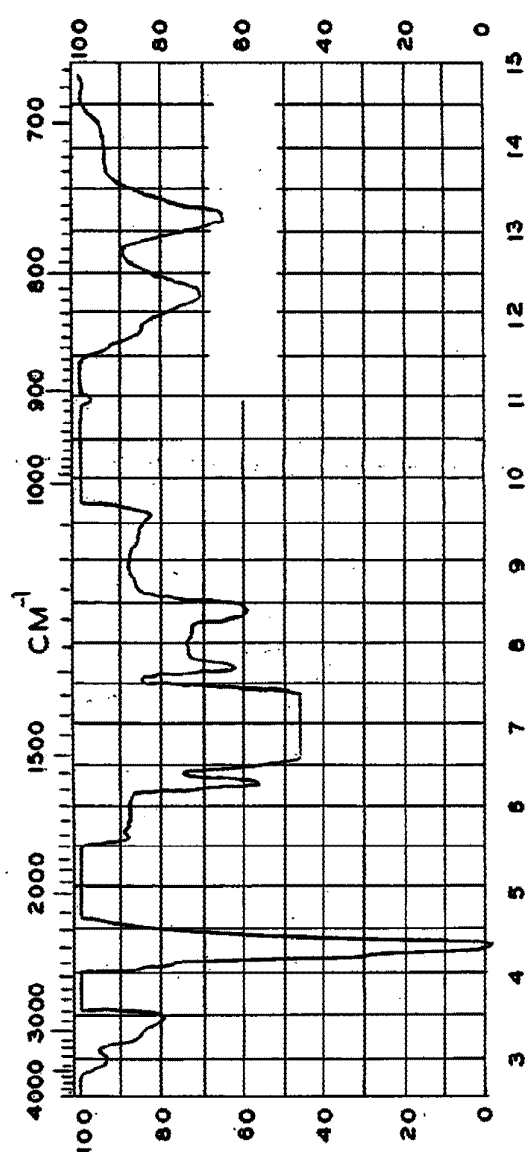


Fig. 8

30027A

Arta