

302426

PATENTE DE INVENCION

24 JUN 1946



P.D. File 7000-287A.

302426

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de compuestos amino-
arílicos"

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION;
entidad norteamericana, residente en
61, Broadway, New York 6, New York,
EE. UU. de A.

Este invento se refiere a una clase de
aminas aromáticas, a su preparación y a la obten-
ción de isocianatos y uretanos partiendo de las mis-
mas.

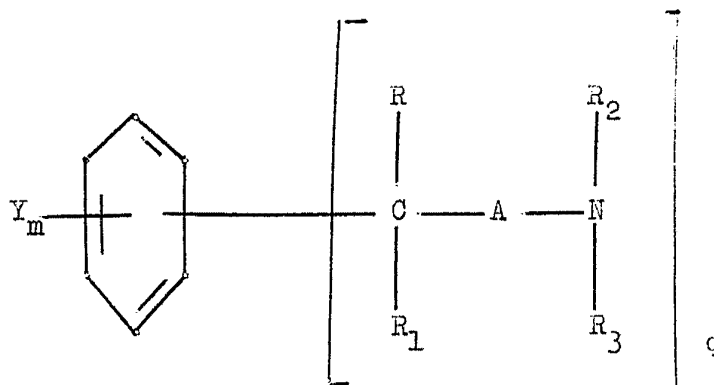
5. Las aminas aromáticas de este invento,

302426

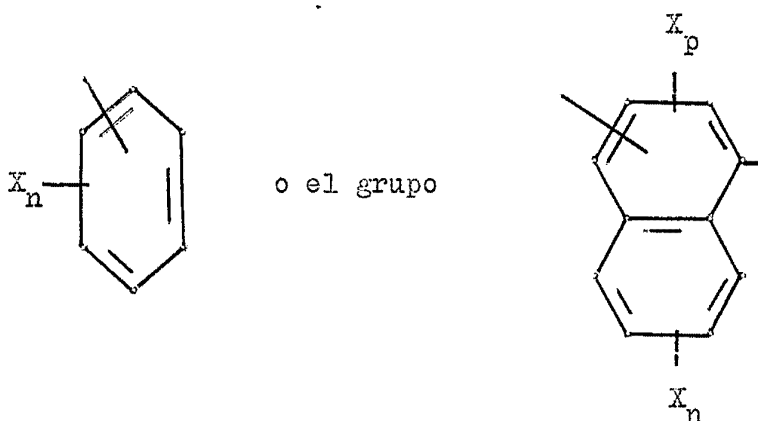
-2-



son compuestos amino-arílicos de la fórmula



en la que A representa el grupo



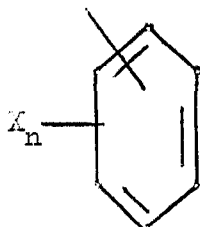
5. Y representa alquilo inferior, amino o halógeno, X representa alquilo inferior o halógeno; n es un entero de 0 a 4, a condición de que n no sea superior a 2 cuando X es halógeno; R y R₁ que pueden ser iguales o diferentes, representan, cada uno, hidrógeno, alquilo inferior, aralkilo, arilo, amino-

302426

-3-



5. arilo o cicloalkilo; R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o distintos, representan, cada uno, hidrógeno o alquilo inferior; q es 1, 2 o 3; m es un entero de 0 a 4, tal que la suma de m y q no exceda de 6; p es 0, 1 o 2, y es 1 cuando X es halógeno; los grupos
- $$\begin{array}{c} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R_1 \end{array}$$
- se unen a átomos de carbono no adyacentes del anillo bencénico central y no están unidos al anillo A en una posición meta con respecto al grupo amino $-NR_2R_3$. Los compuestos amino-arílicos preferidos de la fórmula anterior, son aquellos en los que q es 2 ó 3, especialmente aquellos en los que q es 2. Con preferencia A representa también el grupo
- 10.



15. y los grupos R y R_1 representan hidrógeno o metilo. Los compuestos siguientes son representativos de la clase de compuestos amino-arílicos de este invento.

20. α, α' -bis-(4-aminofenil)-p-xileno,
 α, α' -bis-(4-aminofenil)-p-diisopropilbenceno,
 α, α' -bis-(4-aminofenil)-m-diisopropilbenceno,
 α, α' -bis-(2-amino-5-metilfenil)-p-diisopropilbenceno,
 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tris-(4-aminofenil)-1,3,5-triisopropilbenceno,



- α, α' -bis-(4-N-metilaminofenil)-p-diisopropilbenceno,
- α, α' -bis-(4-N,N-dimetilaminofenil)-p-diisopropilbenceno,
- 5. α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-aminofenil)-p-diisopropilbenceno,
- α, α' -bis-(4-aminonaftil)-p-diisopropilbenceno,
- α, α' -bis-(4-amino-3-clorofenil)-p-diisopropilbenceno,
- 10. α, α' -bis-(4-N,N-dimetilaminofenil)-2,3,5,6-tetracloro-p-diisopropilbenceno,
- α, α' -bis-(2-aminofenil)-p-xileno,
- $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tris-(4-N,N-dimetilaminofenil)-1,3,5-triisopropilbenceno,
- 15. o- o p- α -metilbencilanilina, y tris-(4-N,N-dimetilaminofenil)metano

Es sabido que las aminas aromáticas nucleares, aralkil substituídas, son útiles como agentes de degradación para los cauchos clorados y las resinas epóxido y como intermediario en la preparación de poliaminas e isocianatos. Con anterioridad se han preparado haciendo reaccionar un alcohol aralkílico, con una amina aromática, en presencia de un catalizador ácido tal como ácido sulfúrico, y los llamados ácidos Lewis, por ejemplo cloruro de aluminio y cloruro de cinc. En esta reacción el constituyente aralkilo del alcohol aralkílico se sustituye por un átomo de hidrógeno en el núcleo de la amina aromática, y solo se consigue un rendimiento reducido, en general del orden de 10 a 35% de la

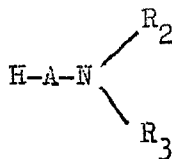
- 20.
- 25.
- 30.

302416

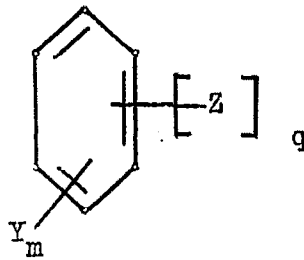


- amina substituída deseada. Esta reacción adolece también del inconveniente de que los catalizadores ácidos con el grupo amino del compuesto aromático para formar una sal o complejo similar, obstaculizando de este modo la substitución del componente aralkilo del alcohol aralkílico en el núcleo del anillo aromático, cuya substitución depende en alto grado del grupo amina libre. La reacción dá además por resultado la formación de una sal de la amina substituída, que ha de neutralizarse con un gran exceso de base para proporcionar la amina deseada. Esta neutralización es costosa y lenta, y frecuentemente destruye los catalizadores impidiendo así su utilización para futuras operaciones. Además, los catalizadores precisos son sensibles al agua, especialmente los ácidos Lewis, de tal modo que no es conveniente usarlos en reacciones en las que se forme agua.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los compuestos amino-arílicos de este invento, pueden prepararse por un procedimiento que comprende el hacer reaccionar una amina aromática que contenga por lo menos un átomo de hidrógeno en posición orto o para con respecto al grupo amino, y de la fórmula
- 20.



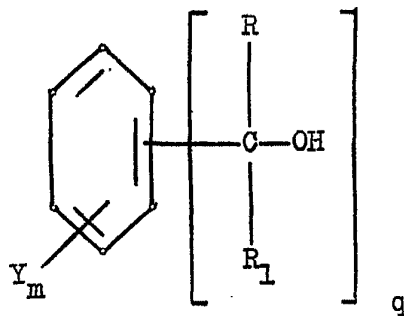
con un compuesto de la fórmula



en la que Z representa el grupo $\begin{matrix} R \\ | \\ -C=CH_2 \end{matrix}$, o el grupo $\begin{matrix} R \\ | \\ -C-OH \\ | \\ R_1 \end{matrix}$, en presencia de, como catalizador,

una arcilla ácida activada. Las aminas aromáticas susceptibles de usarse en este procedimiento, incluyen anilina, N-metilanilina, N,N-dimetilanilina, N-metil-N-etilanilina, N-metil-2,6-dicloroanilina, 2,6-dicloroanilina, 2-metil-6-chloroanilina, 2,6-dimetilanilina, 3-metilanilina, 4-metilanilina, 2,3,5,6-tetrametilanilina y α -naftilamina.

10. Los alcoholes aralkílicos correspondientes a la fórmula



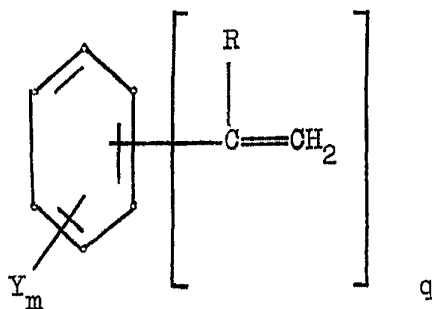
302426

-7-

2



- susceptibles de usarse en el procedimiento de este invento, comprenden: metilfenil carbinol, 2,4-dicloro- α -hidroxicumeno, 4-isopropil- α -hidroxicumeno, 4-n-butil- α -hidroxicumeno, α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno, α -hidroxicumeno, 3,5-dibromo- α -hidroxicumeno, α, α' -dihidroxi-p-xileno, α, α' -dihidroxi-m-xileno, tetrametil-4,4'-diaminobenzohidrol, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -trihidroxi-1,3,5-triisopropilbenceno, α, α' -dihidroxi-1,3-diisopropilbenceno, 2,3,5,6-tetrametil- α -hidroxicumeno, metil-2,4-diclorofenilcarbinol, metil-2,3,5,6-tetrametilfenilcarbinol, metil-3,5-dibromofenilcarbinol, butilfenilcarbinol, alcohol bencílico, alcohol 2,4-diclorobencílico, alcohol 2,6-dimetilbencílico, alcohol 3-bromobencílico, alcohol 2,3,5,6-tetrametilbencílico, alcohol p-isopropilbencílico y benzhidrol. Los compuestos preferidos son α -hidroxicumeno y derivados de alcohol bencílico. Los compuestos olefínicos análogos de la fórmula



20. susceptibles de usarse, comprenden estireno, 2,4-dicloroestireno, α -metilestireno, 2,4-dicloro- α -metilestireno, 1,4-diisopropenilbenceno, 2,6-dime

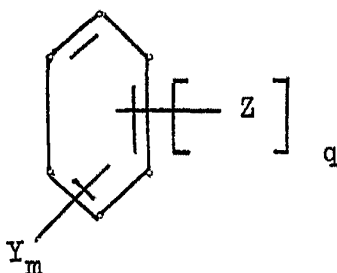
302426

-8-



til-1,4-diisopropenilbenceno y 1,3,5-triisopropenilbenceno.

La sustitución nuclear de la amina aromática por el componente aralkílico del compuesto



5. se realiza en una posición orto o para del grupo amina. En aminas aromáticas insustituídas en las posiciones orto o para antes de la reacción, la relación de sustitución orto a para es una función del tiempo de reacción; en general, cuanto más prolongado sea el tiempo de reacción, tanto mayor será el grado de sustitución para. Cuando la amina aromática está sustituida en ambas posiciones orto antes de la reacción, la sustitución aralkílica se realiza solamente en la posición para. Por el contrario, cuando la posición para está bloqueada, la sustitución aralkílica ha de realizarse en la posición orto.
- 10.
- 15.

20. La reacción puede llevarse a cabo utilizando cantidades estequiométricas de los reactivos, pero se consiguen mayores eficiencias y rendimientos más elevados cuando se emplean de 4 a 10 moles aproximadamente, con preferencia de 8 a 10 moles, de la amina aromática, por mol del reactivo aralkílico.

302426



-9-

El catalizador de arcilla ácido-activada, está constituido con preferencia por una arcilla ácido-activada del tipo bentonita. Este tipo de arcilla contiene alrededor de 40 a 80% en peso de sílice y de 3 a 40% en peso, aproximadamente de alúmina, así como pequeñas cantidades de uno o más óxidos de otros metales tales como hierro, magnesio, sodio, calcio y potasio. Es sorprendente que la arcilla ácido-activada, utilizada en el procedimiento de este invento funciona como un catalizador ácido y sin embargo es un ácido demasiado débil para formar una sal o complejo análogo con el grupo amina del compuesto aromático. El empleo del catalizador ácido-activado de este invento, dá por resultado mejores rendimientos de producto exento de sales, y el catalizador puede recuperarse para nuevo uso.

La presencia de agua en la arcilla ácido-activada, afecta perjudicialmente su actividad catalítica. Así pues, la arcilla debe utilizarse en forma prácticamente anhidra. Esto puede conseguirse eficazmente tratando la arcilla antes o después de su adición, con un disolvente adecuado, de bajo punto de ebullición, tal como, por ejemplo, benceno, tolueno o ciclohexano, y separando luego por destilación el agua, en forma de mezcla azeotrópica con el disolvente. Una arcilla puede activarse con ácido por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, puede someterse a ebullición, durante un período de una hora una lechada de una parte en peso de arcilla para 10 partes en peso de solución de ácido sulfúrico al 5%.

302426

-10-



- El ácido en exceso gastado, puede separarse luego de la arcilla, primero por posado y decantación y luego exprimiendo la arcilla húmeda. El "barro" así obtenido, puede secarse luego hasta la forma pulverulenta en un secador instantáneo. En general se emplea una cantidad de arcilla ácido-activada, equivalente a 5-30% aproximadamente en peso del reactivo amina aromática, prefiriéndose utilizar de 8 a 12% en peso.
- 5.
10. La reacción puede aplicarse convenientemente a temperaturas comprendidas entre 60 y 190°C aproximadamente, con preferencia 100 a 140°C. Corrientemente el tiempo preciso para que la reacción llegue a su terminación, es una función de los reactivos especiales que entran en juego; puede variar desde períodos tan reducidos como 2 horas hasta períodos de una duración de 16 a 40 horas; según la elección de los reactivos empleados. En las reacciones en que se desee una preponderancia de la amina aromática para-substituida, se emplean generalmente los períodos de reacción más prolongados, o sea de 16 a 40 horas.
- 15.
- 20.
25. Las aminas aralkil-aromáticas de este invento, pueden recuperarse de la masa de reacción por cualquier medio conveniente. Por ejemplo, la masa de reacción puede filtrarse para separar la arcilla, y el producto bruto puede purificarse a continuación por medios bien conocidos en la técnica, tal como por destilación o cristalización en un disolvente adecuado. En un método preferido, se mezcla
- 30.

302426

-11-



5. un compuesto aralkílico con una amina aromática tal como anilina, en presencia de una arcilla ácido-activada, en forma anhidra. La mezcla de reacción se calienta luego a una temperatura de unos 100 a 140°C, durante un período de 2 a 40 horas aproximadamente; la masa de reacción resultante se filtra para separar la arcilla y luego el filtrado se somete a destilación, con lo cual se obtiene la amina aromática aralkílica, nuclear-substituída.
10. Los compuestos amino-arílicos halogenados de este invento pueden prepararse de dos modos. En primer lugar, pueden obtenerse directamente empleando, por lo menos, un reactivo halogenado en la reacción entre la amina aromática y el reactivo
15. alkarílico, o sea la reacción de 2-cloroanilina con un alcohol aralkílico tal como α , α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno, o una olefina tal como 1,4-diisopropenilbenceno. Como segundo procedimiento, puede prepararse un compuesto amino-arílico halogenado, acetilando el grupo o grupos aminos del compuesto amino-
20. arílico, halogenando la acetanilida resultante e hidrolizando luego el derivado halogenado producido, para obtener el compuesto amino-arílico halogenado.
25. El procedimiento de este invento, produce aminas aromáticas, aralkílicas, nuclear-substituídas, de un modo sencillo y económico y con rendimientos elevados, dado que se evita la formación de una sal de aminas por reacción entre la amina aromática
30. y el catalizador ácido, y la separación del catali-

302426

-12-



- zador de la mezcla de reacción, puede realizarse fácilmente por un simple proceso de filtración. El catalizador usado no corroe las paredes del recipiente de reacción, y se elimina la necesidad de emplear vasijas de reacción costosas, especialmente preparadas para resistir el ataque corrosivo de los catalizadores ácidos anteriormente conocidos. Una ventaja adicional de este invento es que el catalizador no se destruye por la reacción y puede recuperarse y utilizarse de nuevo.
- 5.
- 10.

- Los compuestos amino-arílicos de este invento, son útiles como agentes de degradación para cauchos clorados y resinas epóxido, y son útiles también como intermediarios en la preparación de poliamidas y poliisocianatos. Estos, que pueden prepararse por tratamiento de aminas polifuncionales de la clase de aminas a que este invento se refiere, con fosgeno, del modo conocido (como se describe más detalladamente en los Ejemplos 14 a 16 siguientes) son especialmente útiles como intermediarios en la producción de uretanos y poliuretanos. Los Ejemplos 17 a 20 aclaran la preparación de uretanos por la reacción de alcoholes monohídricos y dihidrónicos tales como por ejemplo, metanol, 1,4-butano diol y 1,6-hexano diol, con isocianatos aromáticos aralkil-sustituídos, de modo conocido.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los prepolímeros de uretano de acuerdo con este invento, pueden prepararse partiendo de uno o más diisocianatos obtenidos de los compues-
- 30.

302426



-13-

- tos diamino-arílicos de este invento, opcionalmente en mezcla con otros diisocianatos, por un procedimiento que comprende el mezclar el diisocianato con un material difuncional activo, que contenga hidrógeno, especialmente un poliéter, poliéster, o poliesteramida de un peso molecular de 400 a 3000, siendo la cantidad de diisocianato, tal que proporcione un exceso de grupos isocianatos con respecto a los grupos que contienen hidrógeno, y manteniendo la
5. mezcla a una temperatura de 25 a 150°C. Los elastómeros de uretano, pueden prepararse haciendo reaccionar el prepolímero con una amina arilénica diprimaria con un pK_B (a 25°C) de por lo menos 9,5 hallándose dicha amina arilénica diprimaria en una
10. cantidad como máximo prácticamente equivalente a los grupos isocianato libres, presentes en el prepolímero.
- 15.

- Los productos resultantes, a causa de su elevada resistencia a la tensión y características modulares, constituyen una clase de elastómeros de uretano es especialmente útiles, y pueden emplearse en una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo, pueden moldearse sometidos a presión para la obtención de estructuras conformadas de modelos complicados, y pueden usarse también para envasado y encapsulado de equipo eléctrico y mecánico, y análogos.
- 20.
- 25.

- Los poliésteres adecuados para usarse en el procedimiento de este invento, son polímeros o productos de adición de óxidos de alquileo y al-
- 30.

302426

-14-



5. alcohol polifuncionales, especialmente alcoholes difuncionales. Constituyen ejemplos de óxidos de alquileno adecuados, el óxido de etileno, el óxido de 1,2-propileno, el óxido de 1,4-butileno, y mezclas de los mismos. Son ejemplos de alcoholes difuncionales apropiados, el glicol etilénico, glicol 1,3-propilénico, glicol 1,4-butilénico y glicol dietilénico. Son también apropiados, los dioles de la fórmula general
- $$\text{HO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_x\text{H}$$
10. en la que n es 2, 3 o 4 y x es de una magnitud tal que el peso molecular medio del diol sea de 400 a 3000 aproximadamente. Estos dioles son poliéteres hidroxilo-terminales y son ejemplos de los mismos los productos, comercialmente disponibles:
15. (1) "Pluronic" L-61, producto de la Wyandotte Chemical Co., que es un copolímero bloque de propileno y óxido de etileno, cuyas cadenas lineales terminan en unidades glicol etilénico, y tiene un peso molecular medio de 2000.
20. (2) "Niax Diol" 2025, producto de Unión Carbide, que es un glicol polipropilénico de un peso molecular medio de 2000.
- (3) "Pluracol" P-1010, producto de la Wyandotte Chemical Co., que es un diol polioxipropilénico que
25. tiene un peso molecular medio de 1000.
- (4) "Actol" 20-110, Diol, producto de la Allied Chemical Corp., polioxipropileno de un peso molecular medio de 1000.
30. Pueden utilizarse otros dioles adecuados, tales como los productos genéricamente clasificados

302426

-15-



5: como glicoles de éter polialkilénico, glicoles de éter polialkileno-arilénicos, glicoles de tioéter-éter polialkilénicos, glicoles de éter polialkilénico-étertioeterarilénico, que son bien conocidos en la técnica. Pueden usarse también mezclas de estos compuestos difuncionales y similares.

10. Los poliéteres, con preferencia, tienen un peso molecular comprendido entre 700 y 2000 aproximadamente, y, en especial, entre alrededor de 900 y 1500.

15. Los poliésteres adecuados para el uso, incluyen los productos de reacción de ácido adípico y glicol polietilénico con un índice de acidez bajo (inferior a 10), un índice de hidroxilo reducido (inferior a 100) y prácticamente libres de agua.

20. Pueden usarse poliésteres comparables tales como se obtienen por los procedimientos conocidos partiendo de ácidos polibásicos tales como ácidos sebácico, glutárico, pimélico, azelaico, ftálico, ftálico hidrogenado, ftálico halogenado, succínico, maleico, fumárico y similares con polioles tales como glicol etilénico, glicol polipropilénico, glicol tetrametilénico y análogos, así como mezclas de dichos ácidos y glicoles. Estos poliésteres han de tener un peso molecular comprendido entre 1200 y 3000, con preferencia alrededor de 2000.

30. Las poliesteramidas adecuadas, son análogas a los poliésteres, excepto que una parte del diol reactivo se ha substituído por una sustancia difuncional que contenga por lo menos una

302426

-16-



función amina, tal como etanolamina, etileno-diamina, propileno-diamina y similares.

- Las proporciones relativas del diisocianato orgánico y de la sustancia difuncional activa que contenga hidrógeno, que se utilizan para preparar el prepolímero, pueden variarse entre amplios límites. Aunque se prefiere utilizar cantidades de estos reactivos tales que se halle presente por lo menos un 100% de exceso de grupos isocianato, la relación de reactivos puede ser tal que proporcione una relación inicial de grupos NCO a OH, tan reducida como de 1,1 a 1. La reacción puede realizarse mezclando gradualmente los reactivos, con preferencia añadiendo el diisocianato al otro reactivo, a una temperatura de unos 25°C a 150°C, con preferencia alrededor de 70 a 120°C. El curso de la reacción puede seguirse por el aumento en la viscosidad de la mezcla reactiva, o por determinación del contenido de grupos NCO libres, de la mezcla.
5. El prepolímero fluido resultante esencialmente lineal, que contiene grupos isocianato libres, se cura por reacción con amina arilénica diprimaria cuyos ejemplos comprenden : bencidina, tolidina, diclorobencidina, 4,4'-metileno- bis-anilina, 4,4'-metileno- bis-(2-cloroanilina), 4,4'-metileno bis-(m-toluidina) y similares, con preferencia entre unos 25°C y 150°C aproximadamente, figurando la amina en cantidad suficiente para proporcionar de 0,5 a 1 grupo amino primario aproximadamente por cada grupo isocianato libre, presente en el prepolímero
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

302426

-17-

24 JUL



fluido.

Las composiciones elastómeras resultantes pueden envejecerse o curarse a la temperatura ambiente o a algo superior durante varios días, por ejemplo hasta 10 días o 2 semanas.

5. En los ejemplos siguientes que aclaran este invento, salvo indicación en contra, las partes y porcentajes son ponderales, y las temperaturas en grados centígrados. Para secar el catalizador de arcilla por destilación azeotrópica, con objeto de hacer inerte para los disolventes la mezcla de reacción, se utilizó un aparato Dean-Stark. Los ejemplos 1 a 13 aclaran la preparación de los compuestos amino-arílicos de este invento; los ejemplos 14 a 16, la preparación de isocianatos; los ejemplos 17 a 20, la preparación de uretanos y los ejemplos 21 y 22, la preparación de prepolímeros de uretano y elastómeros.

EJEMPLO 1 -

- 20 Se mezclaron en un recipiente de reacción 465 partes en peso de anilina con 172 partes en peso de tolueno y 100 partes en peso de arcilla bentonita ácido-activada (que contenía alrededor de 64% de sílice, el 17% aproximadamente de alúmina y pequeñas cantidades de óxidos de hierro, magnesio y calcio).
- 25 La mezcla resultante se sometió a continuación a reflujo hasta eliminar por destilación azeotrópica toda el agua presente en aquella. La mezcla a continuación se calentó a una temperatura de 125°C y durante
- 30 un período de 1 hora se añadieron a la misma a gotas,

3° 2426



-18-

- 122 partes en peso de metilfenilcarbinol. Después de transcurrir un período total de 5 horas, durante las cuales se separaron de la mezcla de reacción 17,8 partes en peso de agua, via azeotrópica, la mezcla se enfrió a 80°C y el catalizador se separó de la misma por filtración con aspiración. El filtrado se trasladó a un aparato de destilación y el exceso de anilina se retiró por este medio a una temperatura de unos 185°C. El aceite viscoso restante se destiló luego a 145-150°C bajo una presión de 2 mm de mercurio, para obtener una mezcla de o- y p- α -metilbencilanilina (130 partes en peso). La cromatografía en fase de gas reveló que la relación de isómero para a orto era de 1:1 aproximadamente. Esto correspondía a un rendimiento del 65% del teórico, sobre la base de la cantidad de metilfenilcarbino empleada en el proceso. En un proceso análogo, el caldeo continuado de los reactivos durante otras 18 horas, dió lugar a una relación entre los isómeros para y orto, de 7:3.

20. EJEMPLO 2 -

- Se añadieron a 188 partes de tolueno, 2325 partes de anilina y 200 partes de arcilla bentonita ácido-activada, que contenía alrededor de 64% de sílice y aproximadamente 17% de alúmina. La mezcla resultante se destiló a continuación hasta que la humedad de la misma se hubo eliminado por destilación azeotrópica. La mezcla se calentó luego a una temperatura de 120°C después de lo cual se añadieron a la misma 341 partes de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno. La mezcla de reacción resul-

302426

-19-



5. tante se calentó a continuación sometida a reflujo durante un período de 4 horas, al final del cual había cesado el desprendimiento de agua de la mezcla. La mezcla se sometió luego a reflujo durante otras 4 horas el final de las cuales se filtró inmediatamente para separar el catalizador de la misma. El catalizador se lavó enérgicamente con tolueno y los filtrados combinados recogidos se enfriaron a 25°C, después de lo cual se obtuvieron cristales de α, α' -
10. bis-(4-aminofenil)-p-diisopropilbenceno. El producto tenía un punto de fusión de 162-164° y se obtuvo con un rendimiento del 94% del teórico.

EJEMPLO 3 -

15. Se calentó sometida a reflujo, una mezcla de 321 g de 4-metilanilina, 60 g de arcilla P.C. Azul, ácido-activada (arcilla tipo bentonita que contiene alrededor de 63% de SiO₂, 23% de Al₂O₃, 9% de Fe₂O₃, 3% de CaO y 2% de MgO) y 200 cc de tolueno, hasta que la arcilla estuvo seca. La mezcla se en-
20. frió a continuación a la temperatura ambiente y se añadieron 38,8 g de α, α' -dihidroxi-1,4-diisopropilbenceno. La mezcla de reacción se calentó para separar el tolueno por destilación, hasta alcanzar una temperatura de 160°C en el recipiente. La mezcla
25. de reacción se sometió a reflujo a 160°C durante 16 horas, después de las cuales se enfrió a unos 80°C, y la arcilla se separó por filtración. El filtrado se enfrió luego a 10°C para cristalizar la 4-metil-
30. anilina sin reaccionar, que luego se separó por filtración. El filtrado se mezcló con un exceso de áci-



- do clorhídrico acuoso al 10%, formando así una sal cloruro insoluble que se separó por filtración. Esta sal se neutralizó con NaOH acuoso y el producto neutralizado se recristalizó en metanol, obteniéndose
5. α, α' -bis-(2-amino-5-metilfenil)-p-diisopropilbenceno, con un punto de fusión de 140-141°C.

EJEMPLO 4 -

- Una mezcla de 100 cc de tolueno y 100 g de Filtrol nº 4 (arcilla tipo bentonita, ácido-activada, fabricada por la Filtrol Corp.) se sometió a reflujo para separar el agua de la arcilla, por destilación azeotrópica. La mezcla se enfrió a continuación a la temperatura ambiente y se añadieron
10. 57 g de α, α' -dihidroxi-p-xileno y 780 cc de anilina. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 31 horas, después de las cuales se enfrió a unos 80°C y la arcilla se separó por filtración. La destilación del filtrado para eliminar el tolueno y la anilina en exceso, proporcionó un rendimiento de
15. 97% de una mezcla isómera de α, α' -bis-(4-aminofenil)-p-xileno y α -(4-aminofenil)- α' -(2-aminofenil)-p-xileno. El α, α' -bis-(4-aminofenil)-p-xileno, se aisló en forma de sólido cristalino de un
20. punto de fusión de 125-126°C, por recristalización en acetato de etilo.
- 25.

EJEMPLO 5 -

- Se calentó a reflujo, hasta separar todo el agua, una mezcla de 279 g de anilina, 45 g de arcilla Azul P.C. ácido-activada, y 100 cc de tolueno. La mezcla se enfrió a continuación a la tem-
- 30.

302426



-21-

- peratura ambiente, y se agregaron 63 g de $\alpha, \alpha', \alpha''$ -trihidroxi-1,3,5-triisopropilbenceno (relación molar de anilina a alcohol alcarílico, 12 a 1). La mezcla de reacción se sometió luego a reflujo durante 10 horas, después de las cuales se enfrió a la temperatura ambiente y se separó la arcilla por filtración. La destilación del filtrado para separar el tolueno y el exceso de anilina, proporcionó 93 g de un residuo que se posó en forma de un vidrio sólido. Se comprobó que era $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tris-(4-aminofenil)-1,3,5-triisopropilbenceno, por estudios mediante luz infrarroja y resonancia nuclear magnética.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6 -

- Se sometió a reflujo una mezcla de 75 g de arcilla azul P.C. ácido-activada y 100 cc de tolueno, hasta que la arcilla se secó por la separación de 7 cc de agua de la mezcla. Después de seca la arcilla, se separaron de la mezcla 50 cc de tolueno, por destilación. La mezcla a continuación se enfrió a la temperatura ambiente, y se agregaron a la misma 97 g de α, α' -dihidroxi-1,3-diisopropilbenceno, y 452 cc de anilina. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante unas 19 horas, después de las cuales la arcilla se separó por filtración. El filtrado se destiló a continuación para retirar el tolueno y la anilina no reaccionada, quedando un líquido viscoso, que se mezcló con solución de ácido clorhídrico formándose así una sal cloruro insoluble, que se separó de la fase líquida por filtración. La sal cloruro, se neutralizó con amoníaco acuoso y luego se
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



cristalizó en isopropilbenceno, de un punto de fusión de 108-110°C.

EJEMPLO 7 -

- Se sometió a reflujo para eliminar el agua de la arcilla, una mezcla de 50 g de catalizador de arcilla Filtrol nº 4, y 50 cc de tolueno, Después de seca la arcilla, se agregaron 210 cc de N,N-dimetilanilina y 126 g de hidrol (tetrametil-4;4'-diaminobenzohidrol, Michler's. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 18 horas después de las cuales se separó la arcilla por filtración después de retirar el tolueno y la N,N-dimetilanilina sin reaccionar, por destilación y recristalización en metanol se obtuvieron 68 g de tris-(4-N,N-dimetilaminofenil)metano, de un punto de fusión de 173-176°C.

EJEMPLO 8 -

- Una mezcla de 100 g de Filtrol nº 4 y 200 cc de benceno, se sometió a reflujo para separar toda el agua de la arcilla, por destilación azeotrópica. La mezcla se enfrió a continuación a la temperatura ambiente, y se añadieron 65,5 g de p-diisopropenilbenceno y 500 cc de 2,6-dimetilanilina. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 16 horas después de las cuales se enfrió a unos 80°C y la arcilla se separó por filtración. La eliminación del benceno y del exceso de 2,6-dimetilanilina, por destilación, proporcionó un rendimiento del 85% de α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-aminofenil)-p-diisopropilbenceno bruto. La recristalización en isopropanol proporcionó un ren-

302426



-23-

dimiento del 70% de producto purificado, con un punto de fusión de 148-150°C.

EJEMPLO 9 -

- Una mezcla de 80 g de arcilla Azul P.C. ácido-activada y de 200 cc de tolueno, se sometió a reflujo para eliminar el agua de la arcilla. La mezcla se enfrió a continuación a 80°C y se agregaron 321 g de N-metil-anilina. La mezcla se calentó luego a reflujo y se agregaron gota a gota durante un período de dos horas, 40 g de p-diisopropenilbenceno y 250 cc de tolueno. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante otras 8 horas, después de las cuales se enfrió a 80°C, y, por filtración, se separó la arcilla. El filtrado se mezcló con 1 litro de ácido clorhídrico acuoso al 10%, que se añadió gota a gota formándose así el cloruro insoluble de la bis-amina. Esta sal insoluble se separó por filtración y se neutralizó con potasa alcohólica al 10%. Después de recristalización en etanol, se obtuvo un rendimiento del 55% de α, α' -bis-(4-N-metilaminofenil)-p-diisopropilbenceno, que tenía un punto de fusión de 124-125°C.

EJEMPLO 10 -

- Una mezcla de 60 g de arcilla Azul P.C., ácido-activada, catalizadora, y 150 cc de tolueno, se sometió a reflujo para secar dicha arcilla. La mezcla se enfrió luego a la temperatura ambiente y se agregaron 3 moles de N,N-dimetilanilina y 0,2 mol de p-diisopropenilbenceno. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 3 horas, después de las

302426

-24-



24

5. cuales se enfrió a unos 80°C y luego se separó la arcilla, por filtración. El filtrado se mezcló con 1 litro de ácido clorhídrico acuoso al 10%, añadiendo gota a gota, formándose así un cloruro insoluble. Esta sal se retiró por filtración y se neutralizó con KOH alcoholica para obtener un rendimiento del 73% de α, α' -bis-(4-N,N-dimetilaminofenil)-p-diisopropilbenceno. Después de recristalización en isopropanol, este compuesto tenía un punto de fusión de 152-153°C.

10.

EJEMPLO 11 -

15. Una mezcla de 100 g de arcilla Azul de P.C. ácido-activada, se sometió a reflujo con 100 cc de tolueno, hasta secarse la arcilla. Luego se agregó a la mezcla gota a gota, a 105-110°C durante un período de 2 horas, una solución de 111 g de p-diisopropilbenceno, en 436 cc de anilina. La mezcla de reacción se conservó luego a 107°C durante 16 horas después de las cuales se enfrió a unos 80°C, y se separó la arcilla, por filtración. El tolueno y la anilina sin reaccionar, se separaron del filtrado, por destilación, dejando 220 g de α, α' -bis-(4-aminofenil)-p-diisopropilbenceno, de un punto de fusión de 145-150°C.

20.

25. EJEMPLO 12 -

30. Una mezcla de 100 g de Filtrol nº 4 y 200 cc de tolueno se sometió a reflujo para secar la arcilla. Luego se añadieron a la mezcla, mantenida a la temperatura de reflujo, 336 g de α -naftilamina y una solución de 32 g de p-diisopropenilbenceno

302426

-25-



- en 150 cc de benceno. La mezcla se sometió a reflujo durante 18 horas aproximadamente, después de las cuales se enfrió a la temperatura ambiente, y se retiró la arcilla, por filtración. Después de eliminar los disolventes y la α -naftilamina, por destilación, se obtuvieron 104 g de residuo sólido de color oscuro, que se recristalizó en ciclohexano y luego en tricloroetileno, para proporcionar α, α' -bis-(4-amino-naftil)-p-diisopropilbenceno, de un punto de fusión de 204-207°C.

10.

EJEMPLO 13 -

- La bis-anilina del Ejemplo 2, se transformó en el derivado diacetídico correspondiente (punto de fusión 265-267°C) por reacción con una solución de anhídrido acético y ácido acético, a 80°C, durante unas 2 horas. La bis-acetanilida así obtenida, se suspendió en cloroformo a una temperatura de 25-35°C y se trató con cloro gaseoso, durante 30 minutos. La mezcla se enfrió a continuación y, por filtración, se obtuvo un derivado de dicloro-bis-acetanilida, bruta. El producto, que se comprobó era α, α' -bis-(4-acetamido-3-clorofenil)-p-diisopropilbenceno, se recristalizó en dicloruro de etileno y se obtuvo un rendimiento del 95% del teórico. Este producto tenía un punto de fusión de 253-255°C.

15.

20.

25.

30.

La bis-acetanilida indicada, se trató con una solución metanólica de hidróxido sódico, y el producto resultante se recristalizó en una mezcla metanol-acetona para obtener α, α' -bis-(4-

3 2426

-27-



5. Luego se hizo pasar a través de la mezcla fosgeno adicional a razón de 0,37 mol/hora, durante un período de 70 minutos, a la vez que se aumentaba la temperatura desde -10° a 82°C , durante la adición del fosgeno. La mezcla de reacción se dejó que alcanzara luego la temperatura ambiente y al cabo de 64 horas la solución clara se sometió a reflujo durante 1 hora, después de lo cual la solución viró desde color púrpura a un color oscuro. A continuación se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad en vacío, para obtener 42,6 g de producto bruto, que se recristalizó sucesivamente en 200 ml de hexano y luego en 500 ml de pentano, para obtener 31,9 g (75,9% del teórico) de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno. El análisis elemental estuvo muy de acuerdo con el teórico:
10. Encontrado: carbono, 78,86%; hidrógeno, 6,22%;
nitrógeno, 7,4%
15. Calculado: carbono, 78,75%; hidrógeno, 6,10%;
nitrógeno, 7,07%.
- 20.

EJEMPLO 16 -

α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno.

25. Se disolvieron 102,5 g (297mol) de α, α' -bis-(4-aminofenil)-p-diisopropilbenceno, en 1743 g de tolueno seco y destilado. A continuación se hicieron pasar 43 g (1,2 moles) de cloruro de hidrógeno gaseoso, al interior de esta solución, mantenida a reflujo durante 2 horas. Luego se hizo pasar por la mezcla 96 g de fosgeno (0,98 mol), duran-
- 30.



- te 85 minutos, mientras se mantenía la mezcla sometida a reflujo. Se obtuvo una mezcla marrón, claro que se evaporó en vacío para dar 141 g de una pasta viscosa. Este producto bruto se recristalizó en 426 g de hexano destilado, para dar 86,1 g de producto que fundía a 75-79°C. El rendimiento fué el 73% del teórico.

EJEMPLO 17 -

10. Derivado de dimetil uretano, de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno.

15. Se añadió una suspensión de metanol anhidro (10 cc, 0,025 mol) en 5 cc de hexano seco, a una solución de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno (0,7 g, 0,002 mol) en 12 cc de hexano seco. Al cabo de unos 15 minutos, empezó a formarse un precipitado. Después de dejar que la mezcla de reacción estuviera en reposo durante 88 horas a la temperatura ambiente, se retiró por filtración 0,75 g de producto (teórico, 0,8 g). Este material se re-
20. cristalizó en 10 cc de metanol para obtener 0,62 g de producto que fundía a 166-168°C. Luego se cristalizó de nuevo utilizando 25 cc de tolueno, para obtener 0,4 g de producto que fundía a 169-170°C; rendimiento final del 50% del teórico, sobre la base del diisocianato empleado. El análisis elemental estuvo
25. en buen acuerdo con el teórico

Encontrado: carbono, 73,22%; hidrógeno, 7,08%;
nitrógeno, 6,18%.

30. Calculado: carbono, 73,01%; hidrógeno, 7,00;
nitrogeno, 6,08%

302426

-29-



24 JUN

5. Los líquidos madre que quedaron después de la precipitación, se combinaron y se trataron para dar otros 0,3 g de producto que fundía a 166-168°C. Con esto se obtuvo un rendimiento de 0,7 g o sea el 88% del teórico.

EJEMPLO 18 -

Poliuretano de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno, y 1,4-butano-diol.

10. Se preparó y se dejó permanecer a la temperatura ambiente durante 5 días, una solución de 10 g (0,0252 mol) de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno, y 2,04 g (0,0225 mol) de 1,4-butanodiol en 60 cc de acetona. La separación de los productos volátiles, a presión reducida, proporcionó
15. un residuo de 11,6 g de polímero de una viscosidad inherente de 0,15, medido en dimetilformamida a 25°C (0,5 g, 100 cc) y un punto de reblandecimiento comprendido entre 190 y 198°C con descomposición, medido en el aire en un tubo capilar de vidrio. El análisis térmico diferencial acusó endotermia de 130°C y 205°C
20. en nitrógeno, y 150°C y 297°C en aire. Exotermia en el aire a 290°C. El rendimiento de producto fue el 96,3% del teórico.

EJEMPLO 19 -

25. Poliuretano de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno, y 1,6-hexano-diol.

30. Se preparó y se dejó permanecer en reposo durante 5 días a la temperatura ambiente, una solución de 15,67 g (0,04 mol) de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno, y 4,6 g (0,039 mol)



- de 1,6-hexano-diol, en 52,3 g de acetona. La separación de los productos volátiles, a presión reducida, proporcionó 21 g de polímero (teórico 20,3 g) que acusó un punto de reblandecimiento de 143 a 173°C con descomposición, medido en un tubo capilar de vidrio. El análisis térmico diferencial acusó endoterminas en nitrógeno de 330°C; en aire, de 255°C y 330°C; y descomposición en aire a 400°C. La viscosidad inherente era de 0,23 medida en dimetilformamida a 25°C (0,5 g/100 cc).

10.

EJEMPLO 20 -

Poliuretano de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno, y 1,4-butano-diol.

- Una solución de 52,93 g (0,133 mol de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno en 175 cc de dimetilacetamida estabilizada con 0,02 cc de cloruro de benzoilo se añadió a una solución de 11,82 g (0,131 mol) de 1,4-butano-diol en 65 cc de dimetilacetamida a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se calentó a continuación durante 2 horas a 80°C, y luego 1 hora a 120°C. Con objeto de aumentar la viscosidad, se añadió una cantidad adicional de isocianato (0,93 g, 0,0023 mol) mientras se calentó otras 4 horas a 120°C. La mezcla de reacción se diluyó a continuación con 2 l de acetona, y el producto se recuperó, en parte por evaporación del líquido madre. El rendimiento de poliuretano fué de 60,1 g, o sea 91,5% del teórico. Tenía una viscosidad inherente de 1,23, medida en 0,5 g/100 cc de dimetilformamida, a 30°C. El punto

20.

25.

30.

3 2426



-31-

de reblandecimiento en un tubo capilar cerrado, en atmósfera de nitrógeno, fué de 150-159°C.

EJEMPLO 21 -

A. Prepolímero

5. A 80 partes de diolpolioxipropilénico ("Pluracol" P-1010, peso molecular 1000) calentado a 70°, se añadieron 66,3 partes de α, α' -bis-(4-isocianatofenil)-p-diisopropilbenceno (concentración 82,7%; NCO/OH = 2,1:1), calentado a 85°. La mezcla
10. obtenida se agitó y conservó a 80-85° durante alrededor de 1 hora. Al cabo de 12 minutos, se observó que la viscosidad de la mezcla empezó a aumentar. Después de un período de 1 hora, la mezcla viscosa se enfrió a 65° y se comprobó que contenía el 4,5%
15. de grupos isocianato libres.

B. Curado

- Se mezclaron a 110° durante 30 segundos, 80 partes del prepolímero preparado en la parte A anterior, y 10,2 partes de 4,4'-metileno bis-(2-cloroanilina). El producto se vertió en la cavidad de un
20. molde previamente calentado a 110°C y se calentó en él, bajo presión, a 130° durante 1 hora. La mezcla tenía un "tiempo de posado" de 3 minutos. El producto moldeado se retiró del molde, se curó durante unas
25. 2 horas a 110°C y se envejeció a la temperatura ambiente durante 7 días.

Las propiedades mecánicas del producto se determinaron y figuran en la Tabla I columna A

302426

24



-32-

T A B L A I

		<u>A</u>	<u>B</u>
5.	Resistencia a la tensión, kg/cm ² (ASTM D-412) Sociedad Americana de Ensayo de Materiales	362	301
	Elongación, % (ASTM D-412)	425	470
	Módulo a 300%, kg/cm ² (ASTM D-412)	284	231
	Después de 8 horas a 150°C:		
10.	Resistencia a la tensión, kg/cm ² (ASTM D-412)	301	-
	Resistencia de desgarramiento, kg/cm (ASTM D-624)	137	103
	Dureza Shore D (ASTM D-1484)	50	46

15. Para la comparación se preparó un elastómero típico partiendo de un diisocianato conocido, metileno bis-(4-fenilisocianato) como sigue:

20. Una mezcla de 100 partes de "Pluracol" P-1010 y 52,5 partes de metileno bis-(4 fenilisocianato) se hizo reaccionar de 90 a 100° durante 2 horas (NCO/OH = 2.1:1) después de las cuales se comprobó que el contenido de grupos isocianato era de 5,8%.

25. El producto (152,5 partes) se calentó a continuación con 25,3 partes de 4,4'-metileno bis-(2-cloroanilina) (NCO/NH₂ = 1,1:1) como se describe en la parte B de este Ejemplo. La composición elastómera resultante se envejeció a la temperatura ambiente durante 7 días, y se sometió a ensayo. Los resultados, figuran en la Tabla I, columna B. (El tiempo de posado de la composición curada, fué de 1 mi-

301

36 2426



-33-

nuto aproximadamente).

- Estos resultados indican que las nuevas composiciones elastómeras, se caracterizan por una resistencia a la tensión y un módulo relativamente superiores, y que la resistencia a la tensión no disminuía acusadamente por el uso a temperatura elevada.
5. La característica de elevada resistencia al desgarramiento, de este producto, constituye un rasgo notable y sorprendente. Además, la mezcla del nuevo prepolímero y del agente de extensión de cadenas tiene
10. un tiempo de posado relativamente prolongado que, evidentemente es ventajoso, ya que permite una amplitud correspondientemente superior al formular la composición del elastómero final, en comparación con las
15. mezclas conocidas que, como se ha indicado tienen un punto de posado relativamente corto.

EJEMPLO 22 -

Parte A. Prepolímero

- A 80 partes de un poliéster, "Multron"
20. R-14 índice de acidez 1,5, valor de hidroxilo 54,5 (producto de Mobay Chemical Co.), calentado a 90°, se añadieron 50,7 partes de α, α' -bis-(4-isocianato-fenil)-p-diisopropilbenceno. La mezcla (NCO/OH = 3,2:1) se calentó, en vacío, a 130° durante 30 minutos, con agitación. El producto contenía 4,5% de
25. grupos isocianato libres.

Parte B. Elastómero

- Una mezcla de 100 partes del prepolímero preparado en la Parte A anterior y 12,8 partes de
30. 4,4'-metileno bis-(2-cloroanilina), (NCO/NH₂ = 1,1:1),



- ambos calentados previamente a 110°, se mezcló durante 30 segundos y luego se vertió en la cavidad de un molde calentado a 135°. Después de permanecer 15 minutos en el molde a presión y a 135°, la masa se retiró y se curó durante 3 horas a 130°. (Tiempo de posado de la mezcla, entre 2 y 3 minutos).

Las propiedades mecánicas del elastómero obtenido figuran en la Tabla II

T A B L A II

10.	Resistencia a la tensión, kg/cm ²	303
	Elongación, %	440
	Módulo a 300%, kg/cm ²	235
	Resistencia al desgarramiento, kg/cm	130

- Puede observarse por tanto, que, de acuerdo con este invento, pueden obtenerse composiciones elastómeras caracterizadas por una excelente resistencia a la tensión.

N O T A

- 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 cuatro solicitudes de patente presentadas en Norteamérica números 297.660 de fecha 25 de julio de 1963; 297.663 de 25 de julio de 1.963; 297.685 de 25 de julio de 1963; nº 297.693 de 25 de julio de 1963 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios

30 2426

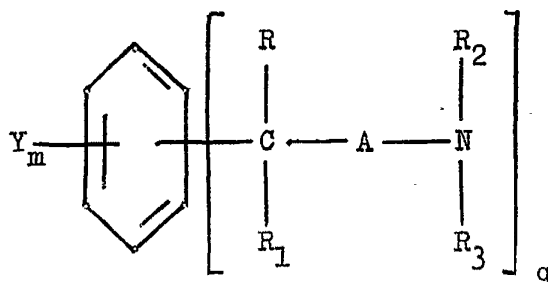


-35-

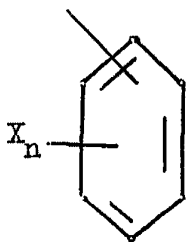
Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS AMINO-ARILICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

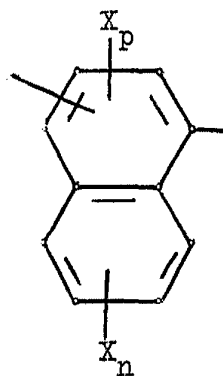
1ª - Procedimiento para la obtención de compuestos amino-arílicos, adecuados para usarse como agentes de degradación de la fórmula



en la que A representa el grupo



o el grupo

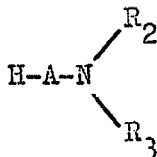


10.

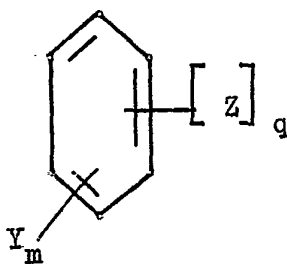
Y representa alkilo inferior, amino o halógeno; X representa alkilo inferior o halógeno; \underline{n} es un entero de 0 a 4 a condición de que \underline{n} no sea superior a 2 cuando X es halógeno; R y R_1 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno hidróge-



- no, alkilo interior, aralkilo, arilo, aminoarilo o cicloalkilo; R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o distintos, representan, cada uno, hidrógeno o alkilo inferior; q es 1, 2 o 3, m es un entero de 0 a 4 tal que la suma de m y q no exceda de 6; p es 0, 1 o 2 siendo 1 cuando X es halógeno; los grupos $\begin{array}{c} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R_1 \end{array}$ están acoplados a átomos de carbono no-adyacentes y el anillo bencénico central y no están acoplados al anillo A en una posición meta con respecto al grupo amino $-NR_2R_3$, caracterizado porque una amina aromática que contiene por lo menos un átomo de hidrógeno en una posición orto o para con respecto al grupo amino, y posee la fórmula



se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula



15. en el que Z representa el grupo $-C=CH_2$ o el grupo $\begin{array}{c} R \\ | \\ -C-OH \\ | \\ R_1 \end{array}$, en presencia de, como catalizador, una arci-

243

3. 2426

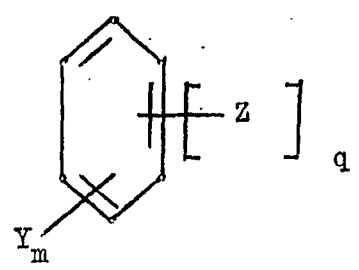
lla ácido-activada.

5. 2ª - Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado por usarse como catalizador una arcilla que es una bentonita anhidra que contiene de 40% a 80% en peso de sílice, y de alrededor de 3 a 4% en peso de alúmina.

10. 3ª - Procedimiento según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la reacción se desarrolla a una temperatura de 60º a 190ºC.

15. 4ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como amina aromática, se utiliza anilina, N-metil-anilina, N,N-dimetilanilina, N-metil-N-etilanilina, N-metil-2,6-dicloroanilina, 2,6-dicloroanilina, 2-metil-6-cloroanilina, 2,6-dimetilanilina, 3-metil-anilina, 4-metil-anilina, 2,3,5,6-tetrametil-anilina o α -naftilanilina.

20. 5ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por usarse, como compuesto



un α -hidroxi cumeno o un derivado de alcohol bencílico.

6ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por usar-

