

338209

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 9906-Sp.

338209



C087 3/24

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de materiales sintéticos entrelazados".

=====

Solicitante: **FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Es conocido transformar polietilénreas de bajo peso molecular que pueden obtenerse, por ejemplo, por reacción de poliisocianatos con alquileniminas, en materiales sintéticos entrelazados o reticulados insolubles conteniendo nitrógeno, por calentamiento

5.

338209



- o por la acción de catalizadores ácidos. Ese procedimiento, sin embargo, tiene el inconveniente de que la reacción de entrelazamiento o reticulación se controla difícilmente debido a la elevada reactividad de las polietilénreas. Además, tampoco es posible adaptar los productos finales, en cuanto a sus propiedades, a todas las exigencias de la práctica a causa del número limitado de los componentes de partida disponibles. Además, es conocido hacer reaccionar con alquilimininas masas de poliuretanos conteniendo por lo menos dos grupos de isocianato y modificados en estos grupos, y someter los productos obtenidos que contienen grupos de N,N-alquilenúrea, a una reacción de entrelazamiento o reticulación en forma en si conocida.
5. La utilidad de estas N,N-alquilenúreas - si se aplica etilendiamina - es afectada por una escasa estabilidad de las soluciones. A la temperatura ambiente muestran un continuado aumento de la viscosidad, con el resultado de que al cabo de algún tiempo ocurre el paso a un estado a modo de un gel y finalmente la solidificación total. Substancias auxiliares básicas no muestran ningún efecto estabilizante.
10. Además, las N,N-alquilenúreas sintetizadas a partir de alquilimininas y de masas de poliuretanos NCO-modificados con un contenido de NCO menor del 3,0%, a causa de su pequeño número de puentes de entrelazamiento o reticulación, pueden ser endurecidas termicamente tan solo en forma incompleta.
15. Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de materiales sin
- 20.
- 25.
- 30.

- 3 -
338209



- téticos entrelazados a partir de productos de reacción conteniendo por lo menos dos grupos de isocianato, obtenidos de poliisocianatos y compuestos orgánicos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar y etileniminas, caracterizado porque el producto de reacción conteniendo por lo menos dos grupos de isocianato, se hace reaccionar con una cantidad aproximadamente equivalente, calculada sobre los grupos NCO, de una etilenimina N-substituida cuyo substituyente de N contiene hidrógeno capaz de reaccionar con grupos NCO, y el producto de reacción se somete a una reacción de entrelazamiento.
- 5.
- 10.

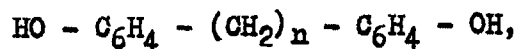
- Los productos de reacción conteniendo por lo menos dos grupos de isocianato, a partir de poliisocianatos y compuestos orgánicos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, son obtenidos en forma en si conocida. Compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, que pueden reaccionar con grupos NCO, son particularmente aquellos que contienen dos o más grupos OH en la molécula. De los numerosos compuestos que han de considerarse pertinentes a este grupo, a título de ejemplo, sean citados los siguientes: di o polioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, octadecen-9,10-diol-(1,12), tiodiglicol, 2,2-dimetil-propandiol-(1,3), octadecanodiol, 2-etilhexanodiol-(1,3), 2,4-dimetil-2-propilheptanodiol-(1,3), butano o butinodiol-(1,4), dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina, hexanotriol-(1,2,6), trietanolamina, pentaeritrita, quinita, hexahidrobencocatequina, 4,4'-dihidroxiciclohexil-dimetilmetano
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

338209



- o N-metildietanolamina; fenoles polivalentes, tales como o, m y p-dioxibenzol, trioxibenzoles, 4,4'-dioxi difenilo, 6,6'-dioxi-3,3'-dietildifenilo, 2,2'- o 4,4'-dioxidibencilo, 4,4'-dioxi-difenildimetilmetano, di-oxidifenilmetano, 4,4'-dioxidifenil-1,1-isobutano;
- 5.

polimetilen-bis-fenoles de tipo



pudiendo ser n un número entero de hasta 18;

bis-fenoles de tres núcleos interconectados por grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; etilendiéter de hidroquinona; dioxibenzofenonas de fórmula general

10.



Sulfuros de bis-fenol de fórmula general,



pudiendo n ser un número entero de hasta 3 y pudiendo estar substituídos los núcleos de benzol;

- 4,4'-dioxidifenilsulfona, di-(oxi-p-ter-butyl-bencil)-ciclohexilamina, tetra-(oxibencil)-alquilendiaminas, tales como tetra-(oxidimetilbencil)-etilendiamina.
- 15.

- Con especial ventaja se aplican tales compuestos de hidroxilo polifuncionales que son obtenidos por adición de óxidos de alquileo a los precitados policiclos o por polimerización de óxidos de alquileo, incluso el tetrahidrofurano. Pueden ser adicionados uno o también varios moles de un óxido de alquileo. Natural
- 20.

338209



mente también es posible emplear para las reacciones mezclas de óxidos de alquileo. Según este modo operativo pueden obtenerse por ejemplo polietilenglicoléter, polipropilenglicoléter o polibutilenglicoléter lineales o ramificados, prefiriéndose compuestos con un peso molecular de 150 hasta 2000.

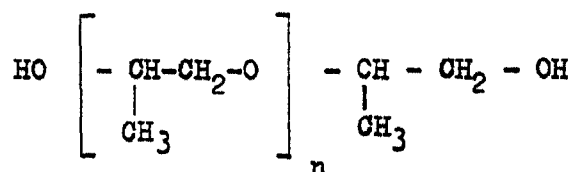
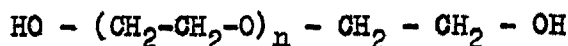
5. La adición de óxidos de alquileo a compuestos distintos de aquellos conteniendo solamente grupos hidroxilo, también conduce a polioles utilizables. Como componentes de partida sean mencionados, a título de ejemplo, aminas o aminoalcoholes alifáticos, hidroaromáticos o aromáticos mono o polifuncionales, tales como etanolamina, dietanolamina, etilendiamina, ciclohexilamina, anilina o ácidos carboxílicos polibásicos, ácidos oxicarboxílicos, amidas o sulfonamidas de ácidos carboxílicos polibásicos.

10. Como compuestos ulteriores que contengan varios grupos hidroxilo pueden citarse: poliacetales conteniendo grupos hidroxilo, tales como los descritos en las Patentes alemanas Nos. 1.039.744 y 1.045.095, o polioéteres preparables en forma conocida por condensación de tiodiglicol y sus derivados con ellos mismos u otros alcoholes polivalentes libres de azufre; poliésteres, respectivamente amidas de poliésteres lineales o ramificados conteniendo predominantemente grupos hidroxilo, que puedan ser obtenidos según procedimientos conocidos a partir de alcoholes polifuncionales, aminoalcoholes, ácidos oxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, respectivamente lactamas, o ácidos policarboxílicos, respectivamente lactonas. Se han mencionado al-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 6 -
338209



- gunos compuestos apropiados para la preparación de estos poliésteres o amidas de poliésteres, obteniéndose según reglas conocidas, por el ajuste de las proporciones de los componentes individuales, poliésteres de distinto peso molecular y también de distinto número de grupos finales: etilenglicol, dietilenglicol, glicoles de la fórmula general
- 5.



- siendo n un número entero mayor de 1, butilenglicoles, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol, pentaeritritol, ácido ricinoléico, ácido oxisteárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetraclo-roftálico, ácido maléico, ácidos carboxílicos polibásicos dímeros o de mayor funcionalidad obtenidos por polimerización de ácidos grasos insaturados, así como ácidos mono o poliinsaturados. Naturalmente, los poliésteres o amidas de poliésteres obtenidos a partir de los precitados u otros elementos constructivos, también pueden estar modificados con alcoholes, aminas o ácidos carboxílicos monofuncionales, ácidos grasos saturados o insaturados, tales como ácido oléico, ácido elaiestérico, ácido ricinénico o ácido licanico.
- 10.
- 15.
- 20.

Para la reacción con isocianatos trifunciona-

- 7 -
338209



- les o de funcionalidad más elevada, respectivamente para la modificación de los materiales de partida obtenibles con los precitados compuestos de hidroxilo, puedan emplearse también alcoholes monovalentes de la
5. fórmula general R-OH, en la cual R representa un miembro del grupo que comprende grupos alquilo, cicloalquilo, aralquilo y arilo saturados e insaturados lineales y ramificados, y estos grupos conteniendo también heteroátomos y estos grupos conteniendo también
10. substituyentes, alcoholes éstos tales como por ejemplo: alcohol etílico, octadecen-9-ol-(1), alcoholes grasos con 12 a 20 átomos de carbono, alcohol propargílico, éter hexanodiolmonometílico, monoacetato de glicol, 1,2-epoxi-3-oxipropano, ciclohexanol, alcohol
15. bencílico, alcohol feniletílico, alcohol cinámico, fenol, cresoles, xilenoles y p-alilfenol. Además, alcoholes monofuncionales que son obtenidos por adición de uno o varios moles de un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de
20. 1,2 o 2,3-butileno, epiclorohidrina y óxido de estireol, a los precitados alcoholes o a mercaptanos, ácidos monocarboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos, sulfonamidas o aminas secundarias alifáticas, aralifáticas, aromáticas.
25. Para la preparación de los materiales de partida pueden aplicarse isocianatos monofuncionales y/o polifuncionales. Pero en vista de que, para el procedimiento de acuerdo con la invención, se requieren
30. productos de reacción que contienen por lo menos dos grupos de isocianato, los isocianatos monofuncionales

338209



5. pueden ser utilizados solamente para la modificación. Por ejemplo, de 1 mol de un componente de hidroxilo trifuncional y de 1 mol de un isocianato monofuncional se obtiene un componente de hidroxilo bifuncional con un grupo de uretano, el cual, después de una reacción ulterior con poliisocianatos, puede servir de material de partida para la reacción con las etileniminas. Cae de su propio peso que con este modo operativo pueden obtenerse valiosas modificaciones gracias a la clase del resto R del isocianato monofuncional R-NCO.

15. En el sentido de la invención, son apropiados, por ejemplo: los isocianatos de metilo, etilo, alilo, n-butilo, dodecilo, octadecilo, oleilo, ciclohexilo, 1-cloro-hexilo, 1-ciano-3-propilo, isocianacetato de etilo, isocianacproato, propilisocianato de etiléter, propilisocianato de n-butyl-glicoléter, isocianatos de fenilo, o, n y p-toluido, isocianatos de bencilo, feniletilo, difenilo, metan-4-fenilo, 3,4,6-triclorofenilo, nitrofenilo, clorofenilo o m-ciano-fenilo. Además, isocianatos de la naftalina o sistemas de anillos polinucleares, tales como de 1 ó 2-naftilo ó fenantrilo-3.

25. En cuanto a poliisocianatos apropiados que pueden ser aplicados ya sea como tales o en cualquier mezcla, a título de ejemplo, se han mencionado los siguientes: diisocianatos alifáticos de fórmula general OCN-R-NCO, en la cual R significa restos de alquileo saturados e insaturados lineales y ramificados que también pueden estar interrumpidos por heteroátomos,
- 30.

338209

18 MAR 1967

- tales como oxígeno y azufre. Ejemplos de los mismos son: diisocianato de tetra o hexametileno, diisocianato de buteno, diisocianato de tiodietilo o tiodipropilo, diisocianato de 2,2-dimetilpentano, ω - ω' -diisocianato de propiléter, diisocianato de 1,4-butilenglicoldipropiléter; diisocianatos alifáticos con sistemas de anillos incorporados, tales como por ejemplo: ω , ω' -diisocianato de 1,3-dimetilbenzol, ω , ω' -diisocianato de 1,4-dimetilciclohexano, ω , ω' -diisocianato de 1,4-dietilbenzol; diisocianatos hidroaromáticos, tales como 1,3 o 1,4-diisocianato de ciclohexano, 2,4-diisocianato de 1-metilciclohexano, 4,4'-diisocianato de diciticlohexilmetano, 4,4'-diisocianato de diciticlohexildimetilmetano o 4,4'-diisocianato de 2,2'-dimetildiciticlohexilmetano; diisocianatos aromático-alifáticos y aromático-hidroaromáticos, tales como 4-fenil-isocianato- β -etilisocianato, 4,4'-diisocianato de hexahidrodifenilmetano, 3-fenilisocianato- α -etilisocianato; diisocianatos del benzol y de sus homólogos, tales como 1,3 o 1,4-diisocianato de fenileno, 2,4 o 2,6 o 2,5 o 3,5-diisocianato de 1-alquilbenzol, particularmente 2,4 o 2,6-diisocianato de toluileno; mezclas de los dos isómeros, por ejemplo: en la proporción de 65 : 35 o de 80 : 20,
5. 2,4-diisocianato de 1-metil-3,5-dietilbenzol, diisocianato de diisopropilbenzol; diisocianatos de productos de sustitución del benzol, tales como 2,4-diisocianato de 1-clorobenzol, diisocianatos de diclorobenzol, 2,4-diisocianato de 1-nitrobenzol, 2,4-diisocianato de 1-metoxibenzol, 4,4'-diisocianato de azobenzol,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



338209

78

5. 4,4'-diisocianato de difeniléter; diisocianatos de la naftalina, tales como 1,4 o 1,5 o 2,6-diisocianato de naftalina; diisocianatos del difenilo o derivados de difenil metano, tales como por ejemplo diisocianatos de difenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, diisocianatos de difenildimetilmetano o 3,3'-diisocianato de benzofenona; además, diisocianatos de sistemas de anillos polinucleares, diisocianatos aromáticos conteniendo azufre;
10. tri y tetraisocianatos, tales como 2,4,6-triisocianato de 1-metilbenzol, 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano.

15. Además han de mencionarse todavía los poliisocianatos con uno o varios anillos de isocianurato, preparados según procedimientos de polimerización conocidos por trimerización de 2,4-diisocianato de tolueno.

20. También los poliisocianatos de mayor peso molecular que contienen grupos de uretano han de mencionarse, por ejemplo un triisocianato con un contenido de NCO de un 19,2 %, obtenido por reacción de 1 mol de trimetilpropano y de 3 moles de 2,4-diisocianato de tolueno.

25. Para la preparación de los materiales de partida conteniendo grupos de isocianato, los isocianatos son aplicados siempre en exceso, calculados sobre los átomos de hidrógeno capaces de reaccionar. La relación de NCO a hidrógeno reactivo es siempre por lo menos dos o más, de modo que, una vez terminada la reacción de todos los átomos de hidrógeno capaces de reaccionar,
30. se forman aductos con por lo menos dos grupos NCO li-



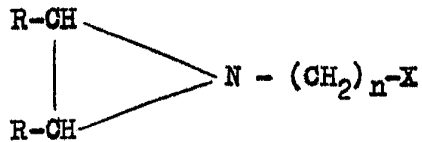
bres.

338209

5. Con frecuencia es recomendable el empleo concomitante de un disolvente, si por ejemplo: han de hacerse reaccionar sustancias sólidas. Los disolventes deben ser anhidros y no deben contener átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con isocianatos. Son apropiados por ejemplo: acetona, acetato etílico, acetato butílico, acetato de glicolmonometiléter, hidrocarburos alifáticos o aromáticos saturados o insaturados halogenados.
- 10.

15. A veces es recomendable también la aplicación de aceleradores en la preparación de los productos intermedios que contienen grupos de isocianato. Son apropiados los compuestos para ello conocidos de las clases de sustancias de las aminas terciarias, sustancias que son capaces de formar iones hidroxilo o iones hidroxilo substituidos, compuestos metálicos solubles en los componentes de reacción de naturaleza orgánica o inorgánica.

20. Las etileniminas N-substituidas cuyo substituyente de N contiene hidrógeno capaz de reaccionar con grupos NCO, por lo general tienen la fórmula



También es posible que el substituyente de N

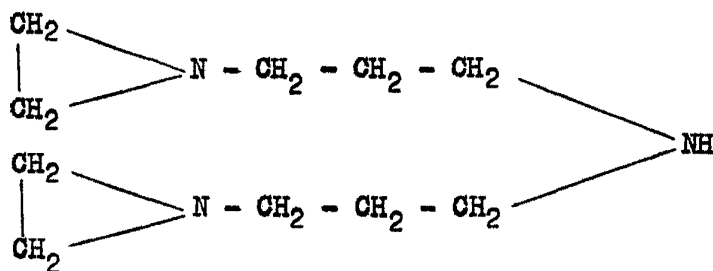
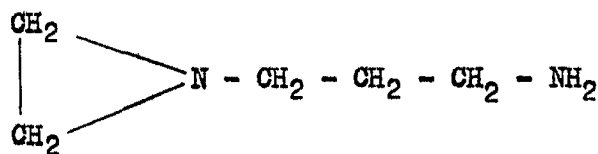


338209

esté ramificado o insaturado. También pueden contener heteroátomos, tales como O, S, N y particularmente puede estar ligado también con un segundo resto de etilenimina.

5. En particular pueden mencionarse, a título de ejemplo, las siguientes etileniminas: β -etilenimino-etilamina,, di- β -etilenimino-etilamina, γ -etilenimino-propilamina, di- γ -etilenimino-propilamina, γ -2-metiletilenimino-propilamina, γ -2,3-dimetiletilenimino-propilamina,
10. β -etilenimino-etanol, β -etileniminoetil- γ -aminopropiléter, γ -etileniminopropil- β -hidroxietiluretano.

Han de mencionarse particularmente los compuestos de la fórmula



15. Las etileniminas N-substituidas pueden ser obtenidas según procedimientos conocidos a partir de etileniminas no substituidas.

338209



La reacción de las masas de poliuretanos NCO-

modificados con alquileniminas N-substituidas es llevada a cabo ya sea en substancia o en solución. La adición en la mayoría de los casos exotérmica comienza en muchos casos a la temperatura ordinaria, para completar la misma, un calentamiento final es conveniente. Antes de la reacción, los componentes ácidos eventualmente presentes deben hacerse inofensivos por neutralización, lo más convenientemente con una base orgánica terciaria.

5.

10.

Para la reacción se aplican cantidades aproximadamente equivalentes. A menudo es recomendable, para completar la reacción, aplicar un pequeño exceso de etilenimina, que naturalmente queda en condición no reaccionada en la masa de reacción, pero que no estorba la siguiente reacción de entrelazamiento. Como disolventes pueden encontrar aplicación los mismos disolventes que los empleados en la preparación del producto de reacción conteniendo grupos de isocianato, particularmente en el caso de que la preparación de este producto de reacción se llevó a cabo en solución.

15.

20.

Los productos de adición formados pueden denominarse polímeros de iminas y, en contraposición con las N,N-alquilenúreas terciarias obtenidas de las etileniminas no substituidas, poseen un anillo de aziridina aislado de los grupos de uretano, respectivamente de úrea, lo que tiene una influencia favorable sobre la estabilidad de almacenamiento. En contraposición con las N,N-alquilenúreas, las poliiminas son fuertemente básicas, lo que en el siguiente entrelazamiento

25.

30.

- 14 -
338209



con ácidos o agentes de alquilación, se hace notar favorablemente en el producto.

5. Los polímeros de iminas obtenidos se presentan como masas líquidas hasta resinosas. Para aumentar la estabilidad de almacenamiento, es conveniente agregar a los polímeros de iminas, tanto como sustancias sólidas, como también en solución, un 0,5 % hasta un 2 % de un compuesto fuertemente básico, eventualmente también disuelto, por ejemplo: diazabicyclo-octano, dimetilamino-etil-metil-piperacina o N-dimetil-bencilamina.
- 10.

15. La siguiente reacción de entrelazamiento puede llevarse a cabo de distintas maneras, por ejemplo: con la ayuda de agentes de alquilación, ácidos o de β -cloroetiluretano o, en el caso dado, también simplemente mediante un aumento de la temperatura.

20. Como ácidos entrelazadores han de mencionarse ácidos inorgánicos u orgánicos, particularmente también anhídridos de ácidos y agentes formadores de complejos que reaccionan análogamente a los ácidos, tales como por ejemplo: ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido acético, anhídrido acético, anhídrido maleico, anhídrido ftálico y trifluoruro de boro. A los agentes de alquilación entrelazadores pertenecen los sulfatos de dialquilo, sulfitos de dialquilo, alquilsulfonatos y arilsulfonatos, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo y particularmente sultonas, tales como por ejemplo: las sultonas de propano, butano y nafta.
- 25.

30. Excelentes agentes entrelazadores ulteriores son

338209



los β -cloroetiluretanos que pueden ser obtenidos fácilmente de isocianatos alifáticos o aromáticos y de β -cloroetanol, reaccionando éstos prácticamente en caliente (por ejemplo: entre 100° y 150°C).

5. Los agentes entrelazadores que son solubles en los polímeros de iminas, son preferidos.

10. La cantidad del agente entrelazador agregado puede variar dentro de límites muy amplios, según la tendencia a reaccionar del polímero de imina, según la actividad del agregado y según la velocidad de reacción deseada. El entrelazamiento puede ser llevado a cabo a la temperatura ambiente en caliente o también bajo enfriamiento, según sean las condiciones, el entrelazamiento queda terminado dentro de minutos, horas o días.

15. En algunos casos, un calentamiento ulterior aumenta la resistencia de los materiales sintéticos. En vista de que el entrelazamiento procede exotérmicamente, en el caso de la reacción de mayores cantidades en un tiempo de reacción corto debe procurarse una refrigeración a fin de evitar un sobrecalentamiento.

20. Polímeros de iminas que contienen, como componente de polioliol, por ejemplo: poliésteres fuertemente ramificados, o como componente de poliisocianato, isocianatos de elevada funcionalidad, tales como por ejemplo el poliisocianurato formado del 2,4-diisocianato de tolueno por trimerización, pueden ser transformados en materiales sintéticos insolubles, sin agentes entrelazadores, solamente por un tratamiento térmico por ejemplo a 120-180°C.

25. En el caso deseado, los polímeros de iminas

30.

338209



5. pueden ser diluidos, respectivamente mezclados, en cualquier relación, con alquileniminas, alquileniminas N-sustituidas o compuestos de bajo o elevado peso molecular conteniendo grupos etilenimino. También otras adiciones pueden ser incorporadas en los polímeros de iminas antes del entrelazamiento, por ejemplo: sustancias de relleno, vidrio o fibras, colorantes o pigmentos solubles.

10. Los productos preparados según la invención, en la ausencia de componentes volátiles, pueden encontrar aplicación como resinas coladas de endurecimiento en frío o en caliente. Según la elección de las sustancias de partida pueden obtenerse productos hasta cierto grado hidrófilos o fuertemente repelentes de agua.

15. Como aplicación ulterior puede mencionarse la preparación de cuerpos laminares o de revestimiento sobre materiales de soporte, es decir, barnizados, impregnaciones, preparaciones de objetos, materiales textiles y papel.

20. Los productos pueden ser utilizados también como adhesivos, sobre todo para los materiales en que las afinidades específicas entre adhesivo y material de base pueden tener algún efecto, por ejemplo madera, celulosa, materiales textiles o cuero.

25. Ejemplo 1

30. 500 partes por peso de un isocianato de poliéster, preparado de un polipropilenglicoléter lineal (índice de OH: 56) y de 2,4-diisocianato de tolueno (NCO/OH =2) y teniendo un valor NCO de un 3,5 %, se hacen reaccio-

338209¹⁸



- nar con 43 g de 1-amino-3-etilenimino-propano a la temperatura ambiente. Después del decrecimiento de la reacción exotérmica se sigue agitando todavía durante media hora y a la solución de reacción, ahora viscosa,
5. se agregan 4,0 g de diaza-biciclo-octano como agente estabilizador. Si se agitan 100 g de este producto con 2 g de sultona de propano, entonces al cabo de unas horas a la temperatura ambiente se produce el fraguado como para formar un material sintético flexible parecido al caucho e insoluble en todos los disolventes orgánicos.
- 10.

Ejemplo 2

- a) Un isocianato de poliéter preparado de un polipropilenglicoléter lineal (índice de OH: 56) y de 1,6-disisocianato de hexano, del cual el 1,6-disisocianato de hexano todavía en exceso fue eliminado por destilación, tiene un valor NCO de 1,5 %. La reacción con la cantidad calculada de 1-amino-3-etilenimino-propano se realiza a la temperatura ambiente. Después de la adición de un 0,1 % de diaza-biciclo-octano como agente estabilizador, se obtiene un líquido viscoso colable que con la adición de un 2 al 3 % de sultona de butano fragua a una temperatura de 130-140°C en pocos minutos como para formar una masa blanda insoluble.
- 15.
- 20.
- b) Si se agitan 100 g del isocianato de poliéter con 3,2 g de 1-hidroxi-2-etilenimino-etano a la temperatura ambiente, entonces se produce al cabo de unas horas una reacción cuantitativa. El producto de reacción puede ser entrelazado por adición de 2 g de cloruro de bencilo dentro de unas pocas horas a la tempe-
- 25.
- 30.

338209



ratura ambiente.

Ejemplo 3

5. Un éster de polipropilenglicoléter (índice de OH: 15; índice de acidez: 1,0) obtenido por esterificación de un polipropilenglicoléter (índice de OH: 92) con ácido adípico, se hace reaccionar en forma conocida con 2,4-diisocianato de tolueno ($\text{NCO/OH} = 2$). El isocianato de poliéter contiene un 0,9 % de grupos NCO. La reacción con 1-amino-3-etilenimino-propano
10. conduce a un producto de reacción bien colable que puede ser entrelazado en la forma descrita a la temperatura ambiente o en caliente como para formar una masa blanda flexible.

Ejemplo 4

15. a) Un isocianato de poliéter ($\text{NCO} = 6,0 \%$) preparado de un polipropilenglicoléter (índice de OH: 112) y de 2,4-diisocianato de tolueno, es agitado bajo enfriamiento con algo más que la cantidad calculada de 1-amino-3-etilenimino-propano. El producto de reacción
20. formado constituye una masa a la temperatura ambiente fuertemente viscosa y soluble en todos los disolventes orgánicos, pero colable solamente en caliente.

25. Si se efectúa el entrelazamiento mediante adición de un 3 % de β -cloroetil-propil-uretano a 130-140°C, se obtiene un material sintético elástico muy tenaz. Por adición de un 15 al 20 % de bis- β -etilenimino-butirato de etilo preparado de 2 moles de ácido crotónico y de 1 mol de etilenglicol y por adición
30. subsiguiente de 2 moles de etilenimina), el producto de reacción arriba descrito llega a ser colable también

338209



a la temperatura ambiente y puede ser entrelazada con sultona de butano en caliente como para formar un material sintético duro.

- b) Si el aducto previo arriba descrito se hace reaccionar con la cantidad calculada de 1-amino-3-metil-(2)-etilenimino-propano, después del entrelazamiento, se obtiene un material sintético análogo a aquél del Ejemplo 4a.

Ejemplo 5

10. Un isocianato de poliéster (NCO para cuerpos sólidos = 4,4 %) preparado de polietilenglicoléter (índice de OH: 73) y de 2,4-diisocianato de tolueno en solución acetónica, se hace reaccionar con la cantidad calculada de 1-amino-3-etilenimino-propano. Si se aplica esta solución con un 2 % de sultona de propano sobre una placa de vidrio, entonces después del entrelazamiento se obtiene una película flexible cuyas propiedades hidrófilas se hacen notar por su capacidad de hinchamiento en agua.

Ejemplo 6

20. 520 partes por peso de un isocianato de poliéster (NCO = 2,75) obtenido de un poliéster de dietilenglicol y ácido adípico (índice OH: 45) y de 2,4-diisocianato de tolueno, se disuelven en una mezcla de 170 partes por peso de acetato de etilglicoléter, 170 partes por peso de tetrahidrofurano y 80 partes de dimetilformamida. Bajo agitación fuerte se agregan 35 partes por peso de 1-amino-3-etilenimino-propano y subsiguientemente se añaden 5 partes por peso de diaza-biciclooctano como agente estabilizador. Se obtiene una so



338209

5. lución clara viscosa estable. 100 partes por peso de la solución se mezclan con 2 partes por peso de sultona de propano y se aplican en una capa delgada sobre una placa de vidrio. En cinco horas se forma una película clara insoluble en disolventes orgánicos, que puede ser levantada fácilmente de la placa de vidrio.

Ejemplo 7

10. 300 partes por peso de un poliéster obtenido de dietilenglicol y ácido adípico (índice OH: 27) se mezclan con 150 partes por peso de acetato de etilglicoléter y con 153 partes por peso de una solución al 50 % de un poliisocianato de isocianurato en acetato de etilglicoléter y se calienta la mezcla durante 5 horas a 70°C. Se forma una solución de un producto de adición con un valor NCO de la solución de 1,7 %.

15. El poliisocianato de isocianurato fué obtenido por polimerización de 2,4-diisocianato de tolueno (valor NCO = 22,5 %). A 600 partes por peso de este isocianato de poliéster, después de la disolución en 60 partes por peso de acetato de etilglicoléter y 120 partes por peso de dimetilformamida, se agregan primeramente 25 partes por peso de 1-amino-3-propano y subsiguientemente 6 partes por peso de diaza-biciclo-octano. Se obtiene una solución clara que con sultona de propano en frío o con sultona de butano en caliente, después de la evaporación de los disolventes, se obtienen unas películas de material sintético flexibles y claras como el vidrio. Después de una exposición a la luz durante 66 horas, en el fadómetro puede determinarse un ligero oscurecimiento amarillento de las películas.
- 20.
- 25.
- 30.

338209 18



Ejemplo 8

- 300 partes por peso de una amina de poliéster obtenida de hexanodiol-(1,6), de caprolactama y ácido adípico (índice de OH: 58) se disuelven en caliente en
5. 300 partes por peso de tetrahidrofurano y se agitan con 54 partes por peso de 2,4-diisocianato de tolueno durante 2 horas. Se obtiene un aducto de NCO con el valor NCO de la solución de 2,0 %. Después del enfriamiento de la solución, se agregan primeramente 100 partes por
10. peso de dimetilformamida y subsiguientemente 32 partes por peso de 1-amino-3-etilenimino-propano. 100 partes por peso de la solución viscosa se mezclan con 3 g de -cloroetilfeniluretano y se aplican a una placa de vidrio. Se obtiene a 100°C dentro de 5 a 10 minutos
15. una película de material sintético clara como el vidrio de un elevado alargamiento a la rotura.

Ejemplo 9

- 350 partes por peso de un poliéster ramificado (índice de OH: 217), 350 partes por peso de acetona y
20. 236 partes por peso de 2,4-diisocianato de tolueno se calientan paulatinamente a 50°C. Al cabo de una hora se obtiene un isocianato de poliéster con un valor NCO de la solución de 5,2 %.

- 300 partes por peso de esta solución son agregadas gota a gota bajo enfriamiento y agitación fuerte a
25. una solución de 39 partes por peso de 1-amino-3-etilenimino-propano, 80 partes por peso de etanol y 3 partes por peso de diaza-biciclo-octano. Se obtiene una solución clara que aplicada a placas metálicas a temperaturas de 150-160°C forma lacas duras resistentes al ra-
- 30.



338209

yado.

Ejemplo 10

5. 210 partes por peso de un polipropilenglicol-éter (índice de OH: 56), 22 partes por peso de octano diol se mezclan con 600 partes por peso de una solución al 50 % de un poliisocianato según el Ejemplo 7 y se calientan durante 12 horas a 50°C. Se forma una solución de un producto de adición con un valor NCO de 5,0 %. 700 partes por peso de esta solución son
10. agregadas gota a gota bajo enfriamiento y agitación fuerte a una solución de 85 partes por peso de 1-amino-3-etileniminopropano, 350 partes por peso de etanol y 8 partes por peso de diaza-biciclo-octano. Se obtiene una solución clara. Aplicándose la misma a chapas metálicas, se obtienen a 150-160°C en pocos minutos lacas insolubles brillantes resistentes al rayado y con buena adherencia al metal.
- 15.

NOTA

20. 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
25. una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 19 de marzo de 1966, Nº F 48 709 IVd./39 c; acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
30. se solicita Patente de Invención por 20 años en España,

338209

-23-

18 MAR 1967



sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES SIMETICOS ENTRELAZADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1a.- "Procedimiento para la producción de materiales sintéticos entrelazados", a partir de productos de reacción conteniendo por lo menos dos grupos de isocianato, obtenidos por la reacción de poliisocianatos y de compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar y de etileniminas, caracterizado porque dicho producto de reacción conteniendo por lo menos dos grupos de isocianato, se hace reaccionar con una cantidad aproximadamente equivalente, calculada sobre los grupos NCO, de una etilenimina N-substituida cuyo substituyente de N contiene hidrógeno capaz de reaccionar con grupos NCO, y el producto de esta reacción se somete a una reacción de entrelazamiento, bajo aplicación de calor, y en presencia de agentes de alquilación, tal como β -cloroariluretano.

- 2a.- "Procedimiento para la producción de materiales sintéticos entrelazados", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

18 MAR 1967

25. FARBENFABRIKEN HAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODET
p. Firmado: F. Hernández Ruiz