

355700



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 831-Sp.

## Memoria Descriptiva

sobre:

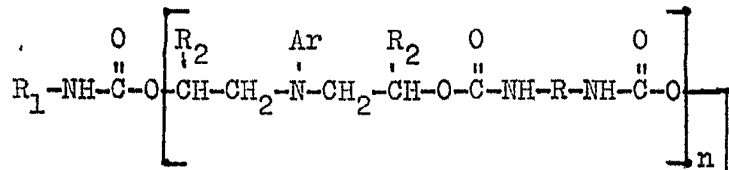
"Procedimiento para la obtención de  
dialcanolaminopoliuretanos N-aril-  
sustituídos"

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

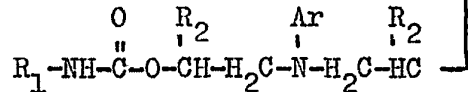
*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

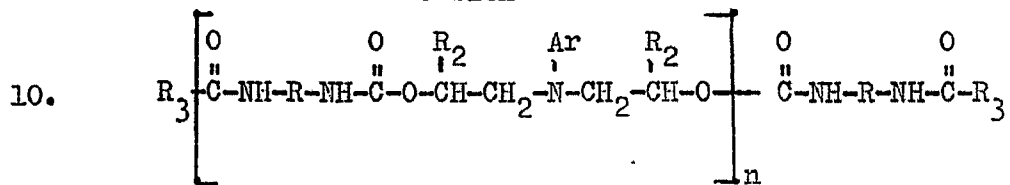
El objeto de la presente invención son dialcano-  
laminopoliuretanos N-aril-sustituídos con radicales termi-  
nales alquilo o bien arilo, de fórmula general:



5.

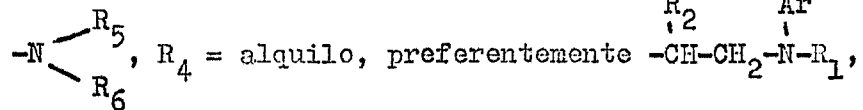


o bien



en las que Ar = arilo, R = alquileo o arileo, R<sub>1</sub> = alquilo o arilo, R<sub>2</sub> = H ó -CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = -O-R<sub>4</sub> ó -S-R<sub>4</sub> ó

15.



R<sub>5</sub> = H ó alquilo o arilo, R<sub>6</sub> = alquilo ó arilo, n = 1 hasta aproximadamente 10, preferentemente 1 hasta aproximadamente 5, un procedimiento para su obtención, así como su empleo como aditivos a los productos previos para masas moldeables de poliésteres.

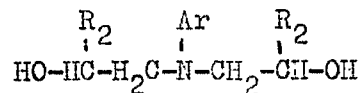
20.

Los dialcanolaminopoliuretanos caracterizados

son unas masas resinosas, cristalizadas a temperatura ambiente o altamente viscosas hasta sólidas.

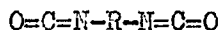
25.

El procedimiento para su obtención consiste en hacer reaccionar una dialcanolamina N-aril-sustituida de fórmula:

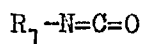


30.

con un diisocianato de fórmula

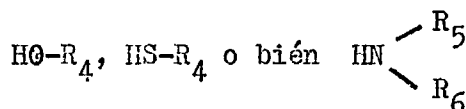


y un monoisocianato de fórmula



o bién con un monoalcohol, un monotioalcohol o una amina primaria o secundaria de fórmulas

5.



en proporción molar 2:1:2 hasta aproximadamente 11:10:2, preferentemente hasta aproximadamente 6:5:2, o bién 1:2:2 hasta aproximadamente 10:11:2, preferentemente aproximadamente 5:6:2, a temperaturas de unos 50 hasta unos 150°C, preferentemente de unos 80 hasta unos 120°C, en presencia o bajo ausencia de disolventes.

10.

Una forma de realización preferentemente del

15.

procedimiento consiste en hacer reaccionar la dialcanolamina y el diisocianato en proporción molar de 2:1 hasta aproximadamente 11:1, preferentemente a aproximadamente 6:5 o bién 1:2 hasta aproximadamente 10:1, preferentemente a aproximadamente 5:6, y dejar actuar el monouretano o bién el monoalcohol o el monotioalcohol o la amina en la proporción cuantitativa indicada sobre el producto de reacción.

20.

Dialcanolaminas adecuadas de la clase mencionada son, por ejemplo: la N-di-(β-hidroxiethyl)- ó -(β-hidroxi propil)-anilina, -p-cloroanilina, -pentacloroanilina, -p-toluidina, -bifenilamina y -β-naftilamina.

25.

Como diisocianatos adecuados sean mencionados, por ejemplo: tetrametilen- y hexametilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, tolulendiisocianato, p,p'-difenilendiisocianato y 1,3,5-triisopropilfenilendiisocianato-2,6.

30.



3 JUL 1968

Como monoisocianatos se pueden emplear, por ejemplo: etil-, propil-, alil- y metoximetilisocianato, fenilisocianato, pentaclorofenilisocianato y naftilisocianato.

5. Monoalcoholes y tioalcoholes adecuados son, por ejemplo: etanol, propanol, butanol e isobutanol y los tioalcoholes correspondientes, así como  $\beta$ -hidroxipropilmetacrilato, preferentemente sin embargo la N-metil- y N-etil-N- $\beta$ -hidroxietil- y -N- $\beta$ -hidroxipropilammina y -p-toluidina.

Aminas primarias adecuadas son, por ejemplo: etilamina, n-butilamina, ciclohexilamina, anilina, toluídina,  $\alpha$ -naftilamina y  $\beta$ -naftilamina.

15. Como aminas secundarias adecuadas sean mencionadas, por ejemplo: dietil-, dipropil-, dibutil-, diamil-, difenil-, di-p-toluil- y di- $\beta$ -naftilamina así como las aminas mixtas, tales como metiletil-, etilpropil-, etilbutil-, etilfenil-, etil-p-toluil- y etilnaftilamina, morfina y piperidina.

20. Como disolventes, que en caso dado se pueden utilizar simultaneamente para la obtención de los poliuretanos, sean mencionados, por ejemplo: dioxano, acetato etílico, butílico, tolueno, o, m,p-xileno y dibutiléter. Estos disolventes se vuelven a separar por destilación una vez terminada la reacción.

25. Preferentemente se emplean sin embargo disolventes que contienen radicales de vinilo capaces de polimerización, ya que estos no precisan ser retirados sino que, junto con los poliuretanos que los contienen disueltos, se pueden agregar a los productos previos de las masas de
- 30.



- moldeo, pues durante el ulterior endurecimiento de los productos previos se copolimerizan en los productos de endurecimiento. Tales disolventes son, por ejemplo: acetato de vinilo, acetato de alilo, ftalato de dialilo, 1,1, 1-trimetilolpropanotrialiléter, acrilato etílico, metacrilato metílico, estireno y viniltolueno.

En los ejemplos 1 hasta 3 a continuación se explica la obtención de los nuevos poliuretanos.

Ejemplo 1

10. (Proporción molar 2:1:2)  
195 partes en peso de N-di-( $\beta$ -hidroxietil)-p-toluidina (1 mol) se funden bajo exclusión de humedad en un recipiente de agitación y se calienta a 110°C. Después se agregan en el plazo de 1 hora 84 partes en peso de hexametilendiisocianato (0,5 moles). La mezcla de reacción se agita aún durante otra hora a esta temperatura. A continuación se agregan a 110 hasta 120°C 110 partes en peso de fenilsocianato (1 mol) en el transcurso de otra  $\frac{1}{2}$  horas. Después de seguir agitando durante 1 hora a 115°C se agregan 0,5 partes en peso de hidroquinona. Se obtiene una resina teñida de amarillo.

Ejemplo 2

- (Proporción molar 3:2:2)  
292,5 partes en peso de N-di-( $\beta$ -hidroxietil)-p-toluidina (1,5 moles), 168 partes en peso de hexametilendiisocianato (1 mol) y 110 partes en peso de fenilsocianato (1 mol) se hacen reaccionar como se ha descrito en el ejemplo 1. El poliuretano resinoso se estabiliza mediante adición de 0,82 partes en peso de hidroquinona.

30. Ejemplo 3



(Proporción molar 3:4:2)

- 260 partes en peso de N-di-( $\beta$ -hidroxietil)-p-toluidina (1,33 moles) se hacen reaccionar como se ha descrito en el ejemplo 1, con 299 partes en peso de hexametilendiiisocianato (1,78 moles). Después se agregan a 120°C en el transcurso de  $\frac{1}{2}$  hora 135 partes en peso de N-metil-N-( $\beta$ -hidroxietil)-anilina. Después de seguir agitando durante otra hora a 120°C se estabiliza el poliuretano resinoso mediante adición de 0,875 partes en peso de hidroquinona.
- 5.
10. Los nuevos poliuretanos son especialmente adecuados como aditivos a los productos previos para masas moldeables de poliéster, es decir, a las soluciones de poliéster insaturado en monómeros copolimerizables que, después de una ulterior adición de un peróxido orgánico, es decir, de un peróxido diacílico, se transforman en masas moldeables endurecibles en frío. Para ello son suficientes cantidades de aditivo de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5 partes en peso, referido al producto previo de masas moldeables de poliéster.
- 15.
20. Se destacan los nuevos poliuretanos por su buena compatibilidad con estos productos previos y los mismos productos previos, dotados de un aditivo de estos, por una buena estabilidad al almacenamiento. Especialmente digno de destacar es que la reactividad de las masas moldeables después de la adición del peróxido, prácticamente tampoco cesa después de un almacenamiento largo de los productos previos que contienen tal poliuretano.
- 25.
30. Bajo poliésteres insaturados se entienden, como es usual, los productos de condensación de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, en caso dado en mezcla con otros áci-



5. dos dicarboxílicos usuales, y dialcoholes, bajo monomeros copolimerizables asimismo los usuales, tales como el estireno y sus homólogos, tales como viniltolueno y p-cloroestireno, acrilato y metacrilato y los ésteres de alcoholes insaturados, por ejemplo, ftalato dialílico. Los peróxidos diacilicos son, por ejemplo, peróxidos de benzoilo, p-clorobenzoilo, benzoilacetilo, ftalilo y lauroilo.

10. Los poliuretanos se pueden agregar a los productos previos para las masas moldeables como tales, preferentemente sin embargo disueltos en un monomero copolimerizable, por ejemplo, estireno, en las cantidades indicadas.

Los ejemplos 4 hasta 6 a continuación explican el empleo de los nuevos poliuretanos como aditivo a los productos previos para las masas moldeables de poliésteres.

15. Ejemplo 4

20. 2,7 partes de una solución al 70% en peso del poliuretano obtenido según el ejemplo 1, en estireno se le agregan 100 partes en peso de una solución al 70% en peso de un poliéster en estireno, obtenido de 3210 partes en peso de anhídrido maleico, 5421 partes en peso de anhídrido ftálico y 5616 partes en peso de 1,2-propilenglicol. Después de agregar 5 % en peso de la pasta de peróxido benzóico, usual en el mercado, endurece la masa moldeable de poliéster así obtenida a 20°C en 7 minutos 50 segundos.
25. Si el producto previo que contiene el poliuretano se deja almacenado durante 3 semanas a temperatura ambiente, entonces el tiempo de endurecimiento se ha mantenido casi invariable, y asciende a 9 minutos 10 segundos.

Ejemplo 5

30. 3 partes en peso de una solución al 70% en peso

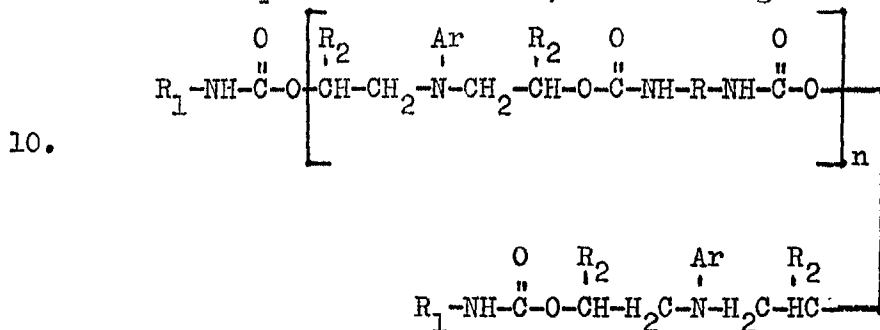


- del poliuretano obtenido según el ejemplo 2 en estireno se agregan a 100 partes en peso de la solución de poliéster-estireno descrita en el ejemplo 4. Después de agregar la pasta de peróxido inmediatamente después de la preparación de la solución asciende el tiempo de endurecimiento a 20°C nuevamente a 7 minutos 50 segundos. Después de un almacenamiento previo de tres semanas del producto previo que contiene el poliuretano asciende el tiempo de endurecimiento a 8 minutos 25 segundos.
- 5.
10. Ejemplo 6  
2,5 partes en peso de una solución al 70% en peso del poliuretano obtenido según el ejemplo 3, en estireno se agregan a 100 partes en peso de la solución de poliéster-estireno descrita en el ejemplo 4. Después de agregar la pasta de peróxido inmediatamente después de la preparación de la solución asciende el tiempo de endurecimiento a 10 minutos 25 segundos, después de almacenar durante tres semanas el producto previo que contiene el poliuretano a 9 minutos 50 segundos.
- 15.
20. NOTA  
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº F 52 853 IVb/12 o de 4 de Julio de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
- 25.
- 30.

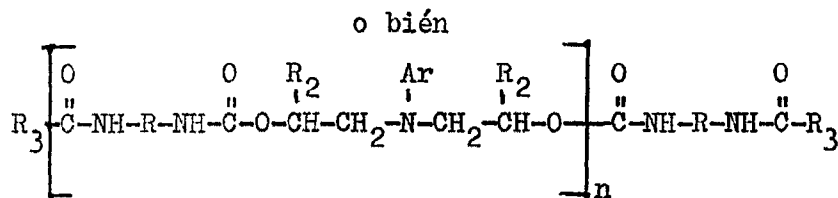


y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DIALCANOLAMINOPOLIURETANOS N-ARIL-SUSTITUIDOS", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de dialcanolaminopoliuretanos N-aril-sustituidos, con radicales terminales alquilo o bien arilo, de fórmula general:



- 15.



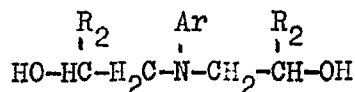
- 20.

en las que Ar = arilo, R = alquileno o arileno, R<sub>1</sub> = alquilo o arilo, R<sub>2</sub> = H ó -CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = -O-R<sub>4</sub> ó -S-R<sub>4</sub> ó -N<sup>R<sub>5</sub></sup><sub>R<sub>6</sub></sub>,

✓ R<sub>4</sub> = alquilo, preferentemente -CH<sup>R<sub>2</sub></sup>-CH<sup>Ar</sup><sub>2</sub>-N-R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> = H ó alquilo o arilo, R<sub>6</sub> = alquilo o arilo y n = 1 hasta aproximadamente

- 25.

10, preferentemente 1 hasta aproximadamente 5, caracterizado porque se hace reaccionar una dialcanolamina N-aril-sustituida de fórmula:

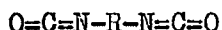


- 30.

en la que Ar y R<sub>2</sub> se definen como anteriormente, con un di-

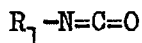


socianato de fórmula:



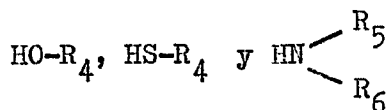
en la que R se define como anteriormente, y con un compuesto seleccionado del grupo consistente en un monoisocianato de fórmula:

5.



en la que  $R_1$  se define como anteriormente, un monoalcohol, un monotioalcohol y una amina primaria o secundaria de fórmulas:

10.



en las que  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  se definen como anteriormente, en las proporciones molares 2:1:2 hasta 11:10:2 aproximadamente, con preferencia hasta 6:5:2 aproximadamente, o bien

15.

1:2:2 hasta 10:11:2 aproximadamente, con preferencia 5:6:2 aproximadamente, a temperaturas de unos 50 hasta unos 150°C, preferentemente a unos 80 hasta unos 120°C en presencia o ausencia de disolventes.

20.

2.- Procedimiento para la obtención de dialcanolaminopoliuretanos N-aril-sustituídos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

23 Jul. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ GARCIA Y MODER  
E. P. Firmado por Fernández Ruiz