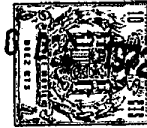


400346



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 101-Sp.

Int. Cl.²: _____ C 08 G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES SINTETICOS
DE POLIURETANO.

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

Las éster aminas aromáticas, como derivados
del ácido benzóico, son objeto de las publicaciones de
las solicitudes de patente alemanas 1.803.635, 1.940.363,
así como 20 03 706 y de la patente belga 767.746.

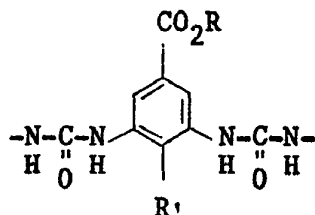
5. Las éster diaminas allí descritas son deriva-

**POOR
QUALITY**



tructural

5.

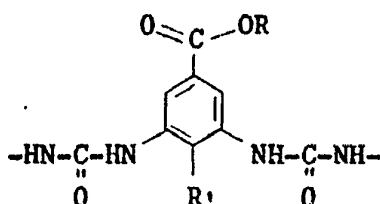


en la que R significa un resto alquilo C₁ a C₂₀, en caso
 dado ramificado y/o conteniendo heteroátomos, preferente-
 mente oxígeno o azufre, y R' significa un resto alquilo
 C₁ a C₁₀ ramificado o sin ramificar.

10.

Según la presente invención tienen preferen-
 cia aquellos materiales sintéticos de poliuretano o bien
 poliúrea que muestran unidades estructurales de fórmula
 general

15.



20.

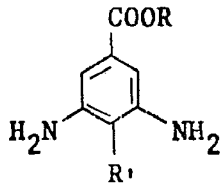
en la que R significa un resto alquilo C₁ a C₈, en caso
 dado ramificado y/o conteniendo heteroátomos, preferen-
 temente oxígeno y R' significa un resto alquilo C₁ a C₄
 ramificado o sin ramificar.

25.

La presente invención se refiere, además, a un
 procedimiento para la obtención de los materiales sinté-
 ticos de poliuretano mediante reacción de compuestos po-
 lihdroxílicos de peso molecular comprendido entre 800 y
 5000 con diisocianatos y diaminas aromáticas como agente
 prolongador de cadena, caracterizado porque como diaminas
 se emplean aquellas de fórmula general

30.

409340

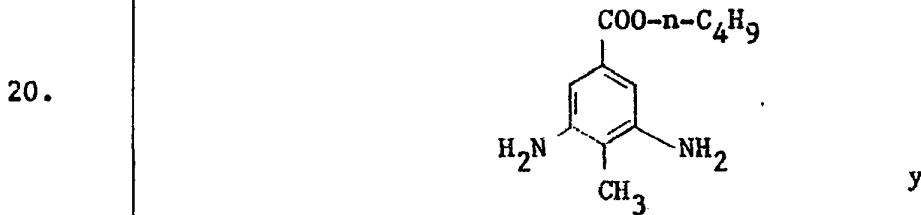


5. en la que R y R' tienen los significados arriba indicados.

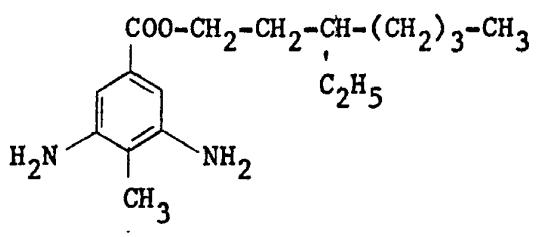
Objeto de la presente invención son, además, nuevas diaminas de fórmula



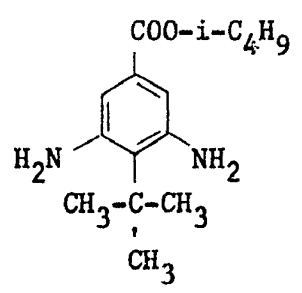
15. en la que R significa un resto alquilo, en caso dado ramificado y/o conteniendo heteroátomos con 4 a 8 átomos de carbono y R' significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente las diaminas de fórmula



409340

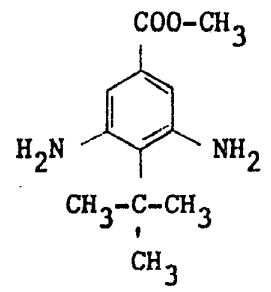


5.



10.

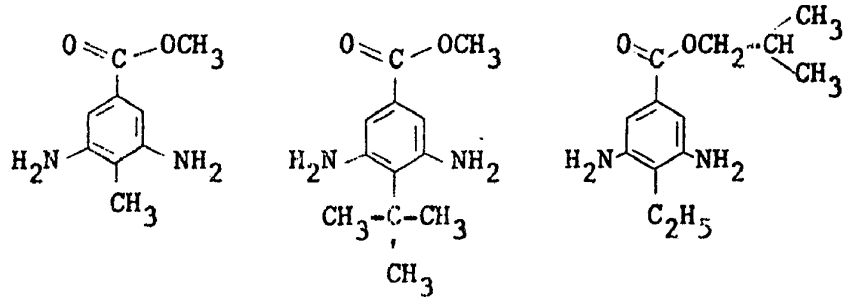
La invención se refiere también a una nueva diamina de fórmula



15.

20.

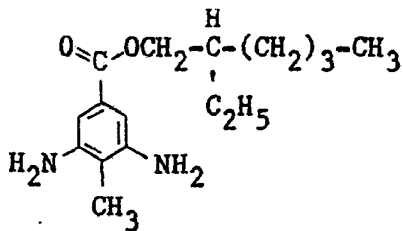
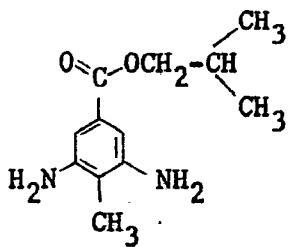
Ejemplos de las diaminas según la presente invención son



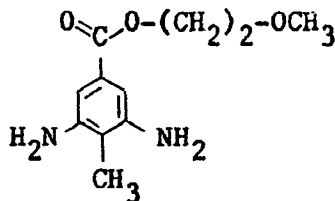
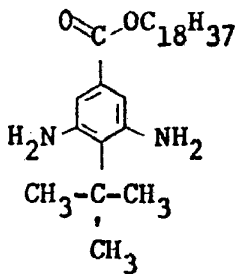
25.

409346 

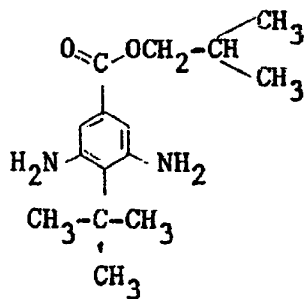
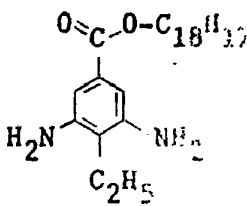
5.



10.



15.



20.

Las posibilidades de aplicación de los prolongadores de cadena a emplear según la presente invención, resultan sorprendentes, debido a que justamente la estructura de la agrupación éster 4-alkilo-3,5-diamino, además de tiempos de desmoldeo mas acortados, implica una elastificación especialmente fuerte y una mejora del nivel de valores de los elastómeros de poliuretano, efecto especialmente destacado en la estructura del tipo de los ésteres de ácido 4-metil-3,5-diaminobenzóico, que según la presente invención se consideran preferentes.

25.

30.

La obtención de las diaminas a emplear según la presente invención se efectúa según procedimientos en

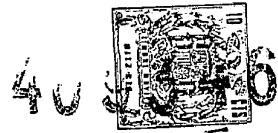


sí conocidos, por ejemplo, el ácido 4-metil-3,5-diaminobenzóico, que se obtiene por nitración directa de ácido p-tolulíco, se esterifica y el éster 4-metil-3,5-dinitrobenzoico se reduce catalíticamente con níquel-Raney.

5. Los rendimientos se encuentran por regla general entre 80 y 95 %. Las aminas obtenidas son productos cristalinos u oleinosos cuyo punto de fusión depende en gran escala del resto alquilo de los grupos éster.

10. Como producto de partida para los poliuretanos según la presente invención entran en consideración los compuestos polihidroxílicos de peso molecular comprendido entre 800 y 5000 de clase convencional, por ejemplo, poliésteres lineales o ligeramente ramificados con grupos hidroxilo en posición final, tal y como se pueden obtener, por ejemplo, a partir de alcoholes mono- o polifuncionales con ácidos carboxílicos o ácido oxicarboxílicos, en caso dado empleando simultáneamente aminoalcoholes, diaminas, oxiaminas y alcoholes diamínicos, según procedimientos conocidos. Estos poliésteres pueden contener también enlaces dobles o triples de ácidos grasos insaturados.

20. También entran en consideración los poliéteres lineales o ligeramente ramificados, tal y como se obtienen por polimerización de óxidos alquilénicos tales como óxido de etileno, óxido de propileno, epíclorohidrina o tetrahidrofurano. También se pueden emplear los copolímeros de esta clase. Son, además, adecuados los productos de adición lineales o ramificados obtenidos por adición de los óxidos de alquilenos mencionados con,
25. por ejemplo, alcoholes polifuncionales, aminoalcoholes o
- 30.



- aminas. Como componentes de partida polifuncionales para la adición de los óxidos de alquileo sean mencionados como ejemplo: etilenglicol, 1,2-propilenglicol, hexandiol-(1,6), etanolamina y etilendiamina; los componentes
5. de partida trifuncionales tales como trimetilolpropano o glicerina, sorbita, y azúcar de caña pueden emplearse proporcionalmente. Naturalmente también se pueden emplear mezclas de polialquilenglicoléteres lineales y/o debilmente ramificados de distintos tipos.
10. Se pueden emplear asimismo poliacetales, polioéteres o policarbonatos así como mezclas de distintos compuestos como mínimo con dos grupos OH de peso molecular comprendido entre 800 y 5000. Frecuentemente se da preferencia a emplear exclusivamente o principalmente
15. compuestos hidroxílicos funcionales.
- Como componentes de partida para la realización del procedimiento de la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos en sí conocidos, por
20. ejemplo, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-
25. metil-ciclohexano, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isó-
30. meros, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, polifenil-polimetilendiisocianato, tal y como se obtienen

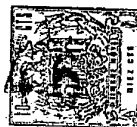


5. por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, poliisocianatos que llevan productos de adición de carbodiimidoisocianato, tal y como se obtienen según la patente alemana 1.092,007, los diisocianatos tal y como se describen en la patente USA 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, la patente belga 761.626 y la solicitud de patente holandesa publicada 7.102.524, los poliisocianatos que llevan grupo isocianurato, tal y como se describen en las patentes alemanas 1.022.789 y 1.027.394, así como en las publicaciones de las solicitudes de patentes alemanas 1.929.034 y 2.004.948,
10. los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394 y en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514
15. los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen en la patente belga 723.640, los poliisocianatos que llevan grupos éster según las patentes británicas 956.474 y 1.072.956, además
20. los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos tal y como se mencionan en W. Siefgen in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, págs. 75 hasta 136, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales, según la patente alemana 1.072.385, los isocianatos tal y como se describen en las patentes alemanas 1.022.789 y 1.027.394.
- 25.

Naturalmente también es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos arriba mencionados.

30. Tienen especial preferencia los poliisociana-

4093



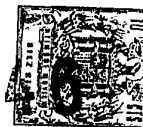
5. tos que se obtienen facilmente en escala industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendisocianato asi como las mezclas arbitrarias de estos isómeros y polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación.

10. La cantidad de los componentes de reacción se seleccionan por regla general de manera que la proporción molar de los poliisocianatos y los prolongadores de cadena más los compuestos con grupos OH reactivos, que depende, en cada caso, del proceso de elaboración empleado, se encuentre por regla general entre 0,9 y 1,5, preferentemente entre 1,05 y 1,25. El porcentaje de contenido de NCO en el prepolímero, en caso de que se trabaje a través de la etapa del prepolímero, puede encontrarse entre 15. un 1 y 6 %. La proporción molar entre el hidrógeno reactivo del prolongador de cadena y los grupos OH reactivos pueden variar entre amplios límites, debiéndose encontrar preferentemente entre 0,4 y 1,5, obteniéndose así tipos blandos hasta duros.

20. La realización del procedimiento de la presente invención se puede efectuar de distintas formas. Así se puede, por ejemplo, hacer reaccionar el compuesto, con dos grupos hidroxilo como mínimo, con un exceso de isocianato y después de agregar el agente prolongador de 25. cadena colar la fusión en moldes. Después de un calentamiento ulterior de varias horas se ha formado un material sintético de poliuretano elástico de alta calidad.

30. Otra forma de ejecución consiste en hacer reaccionar en compuesto de mayor peso molecular, con dos grupos hidroxilo como mínimo, en mezcla con el prolongador

4093



- de cadena empleado según la presente invención en un proceso de diisocianato y moldear el producto de reacción, después de la granulación, bajo calor y presión. Según las proporciones cuantitativas de los participantes en la
5. reacción empleados se pueden obtener materiales sintéticos de poliuretano con diferentes durezas y diferentes elasticidades. De esta manera se forman materiales sintéticos que se pueden elaborar a termoplásticos. Una ulterior forma de ejecución consiste en hacer reaccionar el
10. compuesto de mayor peso molecular, con dos grupos hidroxilo como mínimo, en mezcla con los agentes prolongadores de cadena a emplear según la presente invención, con un defecto de diisocianato obteniéndose así una piel lamina-
15. ble que en la siguiente etapa, por ejemplo, por reticulación con ulterior diisocianato, se puede transformar en un material sintético de poliuretano elástico como cau-
20. cho. Los productos de la presente invención tienen amplia aplicación para cuerpos moldeados sometidos a fuertes sollicitudes mecánicas, tales como poleas, correas de transmisión.

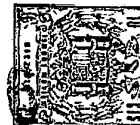
Finalmente se puede efectuar la prolongación de cadena también en presencia de agentes de espumado, preferentemente en moldes cerrados, formándose entonces materiales espumados con núcleo celular y superficie compacta.

25. A. Obtención del material de partida:

4-metil-3,5-diaminobenzoato de metilo

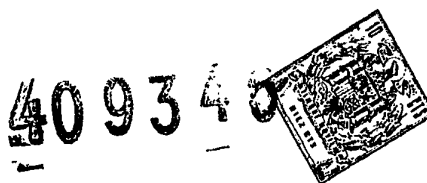
30. 425 g. de ácido 4-metil-3,5-dinitro-benzoico se suspenden en 1,5 litros de metanol y a temperatura de reflujo se introducen 50 g. de gas clorhídrico. Hirvien-

40934



do durante 8 horas se efectua la esterificación. Se enfría a continuación con hielo a 50° C. y los cristales precipitados se separan por succión. Se lava con 100 cc de metanol.

5. Punto de fusión 86° C. Rendimiento 437 g. $\hat{=}$ 91 % de la teoría.
- Se hidrogenan 440 g. de 4-metil-3,5-dinitrobenzoato de metilo en 1,6 litros de metanol en presencia de 60 g. de Niquel-Raney "B". El catalizador se separa por filtración, el metanol se evapora.
10. Punto de fusión 126° C. Rendimiento 303 g. $\hat{=}$ 92 % de la teoría.
- En forma análoga se obtienen las siguientes éster aminas:
15. 4-metil-3,5-diamino-benzoato de etilo
Punto de fusión: 142 - 144° C.
- 4-metil-3,5-diamino-benzoato de butilo κ)
- Punto de fusión: 100° C.
- 4-metil-3,5-diamino-benzoato de isobutilo κ)
20. Punto de fusión: 87 - 88° C.
- 4-metil-3,5-diamino-benzoato de 2-etilhexilo κ)
- Punto de fusión: 45 - 46° C.
- 4-terc.butil-3,5-diamino-benzoato de metilo κ)
- Punto de fusión: 81° C.
25. 4-terc.butil-3,5-diamino-benzoato de isobutilo κ)
- Punto de fusión: 80° C.
- κ) Compuestos de la presente invención.
- B. Procedimiento de la presente invención
- Ejemplo 1
30. Se mezclan 100 partes de un prepolímero de un



5. poliéster de adipato de etilenglicol (índice OH 56) y 2,4-toluidiisocianato (3,78 % de NCO), a 100° C., con 9,5 partes de 4-metil-3,5-diamino-benzoato de isobutilo (índice resultante 1,03). En el plazo de 5 segundos se homogeniza y se vierte en un molde previamente calentado.

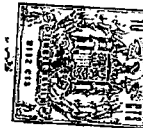
Después de 15 segundos ha terminado el tiempo de colada. La pieza colada se puede desmoldear después de 1 minuto y tiene, después de un tiempo de tratamiento térmico de 24 horas a 110° C., los siguientes valores mecánicos:

10. Resistencia a la tracción (barra) DIN 53 504 : 530 kp/cm²
 Alargamiento a la rotura DIN 53 504 : 555 %
 Resistencia al ulterior rasgado : 41 kp/cm
 Dureza Shore A DIN 53 505 : 91
 15. Elasticidad DIN 53 512 : 37 %

Ejemplos 2 - 4

20. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1 anterior pero se trabaja con 7,7 partes de 4-metil-3,5-diamino-benzoato de metilo y 8,3 partes de 4-metil-3,5-diamino-benzoato de etilo, así como con 11,9 partes de 4-metil-3,5-diamino-benzoato de 2-etilohexilo. Se obtienen los siguientes elastómeros:

		<u>Ejemplos</u>		
		2	3	4
25.	Resistencia a la tracción(barra) DIN 53 504			
	kp/cm ² :	548	561	513
	Alargamiento a la rotura DIN 53 504 % :	568	594	609
	Resistencia al ulterior rasgado kp/cm :	44	41	40
	Elasticidad DIN 53 512 % :	40	38	35
30.	Dureza Shore A DIN 53 505 :	92	91	85



Ejemplo 5

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1 pero se trabaja con 9,5 partes de 4-terc.butil-3,5-diamino-benzoato de metilo. Se obtiene un elastómero con los siguientes valores mecánicos:

5.

Resistencia a la tracción (barra)	DIN 53 504	: 519 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura	DIN 53 504	: 628 %
Resistencia al ulterior rasgado		: 35 kp/cm
Dureza Shore A	DIN 53 505	: 83
Elasticidad	DIN 53 512	: 38 %

10.

Ejemplo 6

Se mezclan 200 g. de un prepolímero de poliéster de adipato de etilenglicol (índice OH 56) e isofocon-diisocianato (1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano) (2,9 % de NCO), a 100° C, con 2 g. de isofocon-diisocianato y 16,6 g. de 4-metil-3,5-diaminobenzoato de isobutilo.

15.

Después de haber homogenizado durante 45 segundos se vierte en un molde calentado y se termina de calentar durante 24 horas a 110° C. Se obtiene un elastómero con las siguientes propiedades:

20.

Resistencia a la tracción (anillo)	DIN 53 504	: 384 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura	DIN 53 504	: 675 %
Resistencia estructural		: 53 kp
Dureza Shore A	DIN 53 505	: 75
Elasticidad	DIN 53 512	: 35 %

25.

Ejemplo 7

Se mezclan 100 partes de un prepolímero de politetrahidrofurano (índice OH 56) e isofocon-diisocianato (1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ci-

30.



5. clohexano) (4,29 % de NCO), a 120° C., con 9,6 partes de 4-metil-3,5-diamino-benzoato de metilo fundido (indice 0,95). La mezcla se mantiene colable durante 105 segundos y se puede desmoldear después de 20 minutos. Los valores mecánicos después de un tratamiento térmico de 24 horas a 110° son:

Resistencia a la tracción (barra) DIN 53 504 : 435 kp/cm²
Alargamiento a la rotura DIN 53 504 : 600 %
Resistencia al ulterior rasgado : 25 kp/cm

10. Dureza Shore A DIN 53 505 : 77

Elasticidad DIN 53 512 : 43 %

Ejemplo 8

15. Se procede como en el ejemplo 7, pero se trabaja con 8,9 partes de 4-terc.butilo-3,5-diamino-benzoato de metilo. Los tiempos de colada y de desmoldeo son aquí 3 veces mayores que en el ejemplo 7. Los valores mecánicos son:

Resistencia a la tracción (barra) DIN 53 504 : 270 kp/cm²
Alargamiento a la rotura DIN 53 504 : 520 %

20. Resistencia al ulterior rasgado : 14 kp/cm

Dureza Shore A DIN 53 505 : 70

Elasticidad DIN 53 512 : 43 %

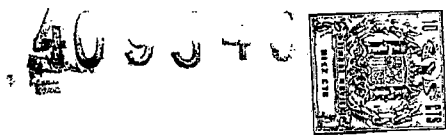
Ejemplo comparativo para los ejemplos 7 y 8

25. Se procede como en los ejemplos 7 y 8 pero se trabaja con 11,1 partes 4-H-3,5-diamino-benzoato de isobutilo. Esta mezcla, sorprendentemente, no fragua tampoco después de tratar térmicamente durante 24 horas a 110° C.

Ejemplo 9

Componente A

30. 100 partes de 3,5-diamino-4-metil-benzoato de 2-etil-hexilo



1 parte de estabilizador de silicona
 4 partes de N-metil-N'-[β -dimetil-amino-etil]-piperazina
 10 partes de monoclorotrifluormetano

Componente B

- 5. 208 partes de un producto de reacción de 2 moles de hexa-
metilendiisocianato y 1 mol de dipropilenglicol (NCO :
14,2 %)
- 10. 52 partes de un producto de reacción de 4 moles 2,4-(2,6)-
diisocianato-tolueno (80 : 20 % en peso), 1 mol de po-
liéter (compuesto de propilenglicol + óxido propilén-
nico, índice OH : 112) y 1 mol de poliéter a base de
propilenglicol + óxido propilénico/óxido etilénico
(87 % en peso / 13 % en peso) índice OH : 28 (NCO :
3,5 %)

15. Contenido NCO de la mezcla: 12,2 %

20 partes de monoclorotrifluormetano

Los componentes A y B se mezclan íntimamente mediante un agitador rápido (2400 rpm) durante 10 segundos y se introduce en un molde de metal calentado.

20. La temperatura de este molde asciende a 60° C.

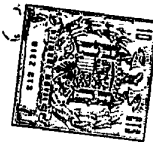
La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 20 segundos y fragua después de otros 25 segundos.

La pieza se desmoldea después de 10 minutos.

25. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,70 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza a ambos lados.

Valores mecánicos de material sintético obtenido

- 25. Resistencia a la flexión según DIN 53 423 123 kp/cm²
- 30. Módulo de elasticidad del ensayo de flexión 2200 kp/cm²



Alargamiento a la rotura del ensayo de tracción 87 %

Estabilidad de forma práctica bajo calor

bajo solicitud de presión según DIN 53 424.

tensión de flexión unos 3 kp/cm², con una flexión de 10

mm: 76° C.

5.

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.

10.

También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 7 de diciembre de 1971, bajo el número P 21 60 589.0;

15.

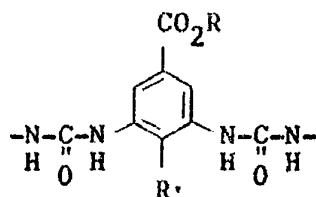
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES SIN-

20.

TETICOS DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano con la unidad estructural

25.



30.

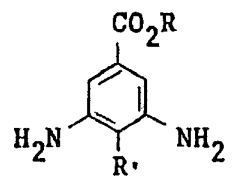
en la que R significa un resto alquilo C₁-C₂₀, en caso



4093460

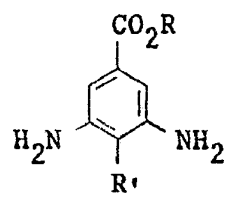


5. dado ramificado y/o conteniendo heteroátomos, preferente-
 mente oxígeno o azufre y R' significa un resto alquilo C₁-
 C₁₀, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos
 polihidroxílicos de peso molecular comprendido entre 800
 y 5000 con poliisocianatos y diaminas aromáticas, como
 agentes prolongadores de cadena, de fórmula general



10. en la que R significa un resto alquilo C₁-C₂₀ en caso da-
 do ramificado y/o conteniendo heteroátomos, preferente-
 mente oxígeno o azufre y R' significa un resto alquilo C₁-
 C₁₀.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
 caracterizado porque dichas diaminas tienen la fórmula



20. en la que R significa un resto alquilo C₁-C₈, en caso
 dado ramificado y R' significa un resto alquilo C₁-C₄
 ramificado o sin ramificar.

3.- Procedimiento para la obtención de mate-
 riales sintéticos de poliuretano, tal y como queda sus-
 tancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a má-
 quina por una sola cara.

30. - 6 DIC. 1972

Madrid,
 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, GOMEZ ACEBO Y MODELL
 P. P. Firmados L. Goñi Fernández

