



409347

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 102-Sp.

409347

F.016-7-75

Int. Cl.: CO7C

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMINAS AROMATICAS.-

-----

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

-----

La publicación de la patente holandesa 7 111 328 describe un procedimiento para la obtención de ésteres antranílicos de polioles y anhídrido isatóico, que se caracteriza porque el anhídrido isatóico se hace reaccionar en presencia de catalizadores, tales como por ejemplo hidróxi-

5.



do sódico, con polioles. Las aminas o bién hidroxiaminas que se forman, en el caso de que el ácido isatóico se emplee en cantidades inferiores a las equivalentes, se emplean por ejemplo, como prolongadores de cadena para materiales sintéticos de poliuretano.

5.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas que se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos que contienen como mínimo un átomo de nitrógeno terciario y como mínimo dos grupos hidróxilo, de peso molecular comprendido entre 119 y 1000, con anhídrido isatóico.

10.

Se ha hecho la sorprendente comprobación que los polioles que contienen, como mínimo, un átomo de nitrógeno terciario y tienen un peso molecular comprendido entre 119 y 1000, se pueden hacer reaccionar con cantidades equivalentes, o inferiores a las equivalentes, de anhídrido isatóico para obtener poliaminas, sin el empleo de catalizadores que subsiguientemente se han de eliminar del producto de reacción.

15.

La agrupación éster presente en la posición orto con relación al grupo amino en las poliaminas de la presente invención reduce tanto la reactividad del grupo amino con respecto a los isocianatos de manera que esta nueva clase de compuestos se pueden comparar en su reactividad a los prolongadores de cadena usuales que contienen grupos hidróxilo, tal y como se emplean en la química de los poliuretanos.

20.

25.

Como producto de partida para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los compuestos, en si conocidos, que contienen como mínimo un átomo de nitrógeno terciario y simultáneamente llevan dos grupos hidroxilo, de peso molecular comprendido entre 119 y 1000, por ejemplo,

30.



5. N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N-hexildietanolamina, N-fenildietanolamina, N-butildietanolamina, bis-(2-hidroxi-etil)-oleilamina, trietanolamina, así como los productos de reacción de estos compuestos con óxido propilénico y/o óxido etilénico. Sean mencionados también los productos de reacción de poliaminas, tales como etilen- y hexilendiamina, con óxido etilénico y/o óxido propilénico. Tienen preferencia los polioles que contienen como mínimo un átomo de nitrógeno terciario, de peso molecular comprendido entre 119 y 600,
10. preferentemente la N-metil-dietanolamina y la trietanolamina.

15. El procedimiento de la presente invención se realiza en forma análoga al procedimiento de la solicitud de patente holandesa 7 111 328, pero preferentemente sin emplear los catalizadores allí mencionados, aunque dichos catalizadores también se pueden emplear, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato potásico, acetato potásico.

El procedimiento de la presente invención se realiza por ejemplo como sigue:

20. Los compuestos de peso molecular comprendido entre 119 y 1000, que contienen, como mínimo, un átomo de nitrógeno terciario y, como mínimo, dos grupos hidróxilo, se hacen reaccionar en disolventes que no reaccionan con el anhídrido isatóico, preferentemente en tetrahidrofurano o dioxano, con
25. anhídrido isatóico, trabajándose entre 0° y 120°C., preferentemente entre 20 y 100°C. Después de eliminar el disolvente se puede purificar el producto del procedimiento, por ejemplo, por recristalización en dioxano o etanol, acuosos. Preferentemente se trabaja, sin embargo, en ausencia de disol-
30. ventos, presentándose los polioles que contienen el nitróge-



no terciario e introduciendo el anhídrido isatóico.

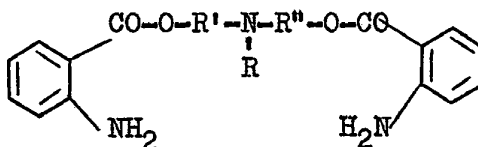
Los compuestos con un átomo de nitrógeno terciario y n (n es como mínimo dos) grupos hidróxilo se hacen reaccionar con anhídrido isatóico en cantidades tales que se empleen como mínimo n equivalentes de anhídrido isatóico; sin embargo, si no todos los grupos OH han de reaccionar con el anhídrido isatóico, entonces se emplearán menos de n equivalentes de anhídrido isatóico, por ejemplo, 0,5 a 0,9 equivalentes, para obtener de esta manera hidroxiaminas.

5.

10.

La presente invención se refiere además a diaminas de fórmula

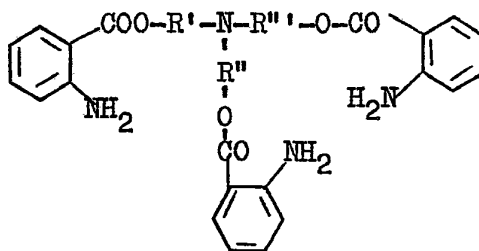
15.



20.

en la que R significa un resto alquilo  $C_1-C_{18}$  saturado o insaturado, un resto cicloalquilo  $C_3-C_{10}$ , un resto aralquilo  $C_7-C_{11}$  o un resto arilo  $C_6-C_{10}$ , R' y R'' son iguales o diferentes y significan un resto alquileno  $C_2-C_{30}$ , en caso dado interrumpido por átomos de oxígeno, así como triaminas de fórmula

25.



30.

409347



en la que R', R'' y R''' son iguales o diferentes y significan un resto alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, en caso dado interrumpido por átomos de oxígeno.

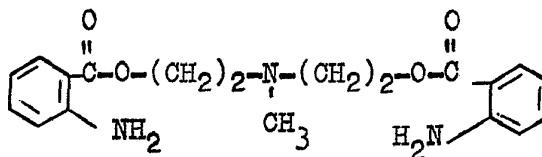
5.

La ventaja, con relación a los ésteres antranílicos que no contienen nitrógeno terciario, tal y como se describen en la solicitud de patente holandesa 7 111 328, consiste ante todo en el aumento de la resistencia a la tracción de los elastómeros de poliuretano y materiales espumados de poliuretano obtenidos con estos compuestos, así como su modo de obtención simplificado.

10.

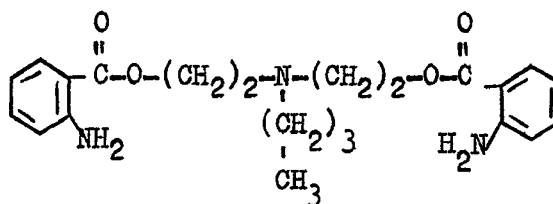
Compuestos según la presente invención son, por ejemplo, los siguientes:

15.

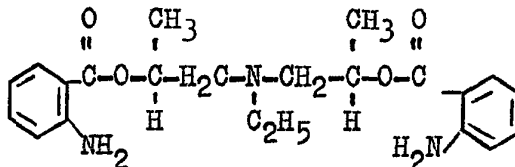


preferente

20.



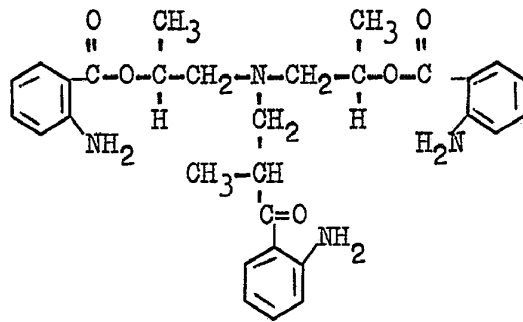
25.



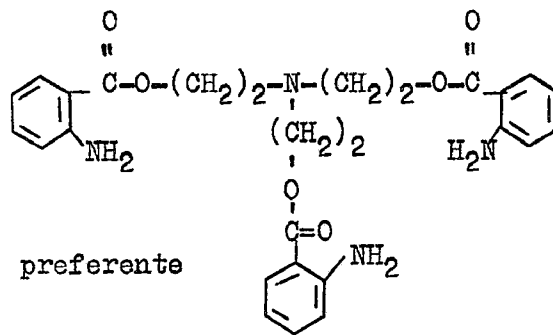
30.



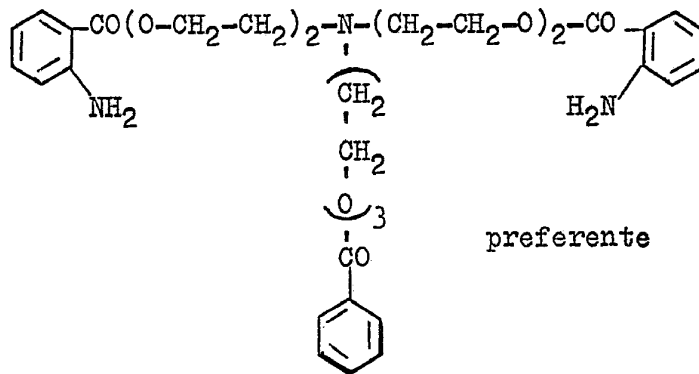
5.



10.

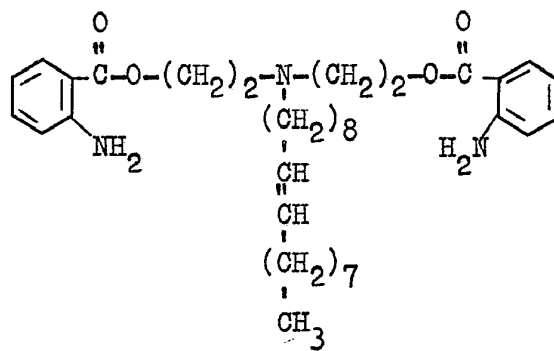


15.



20.

25.

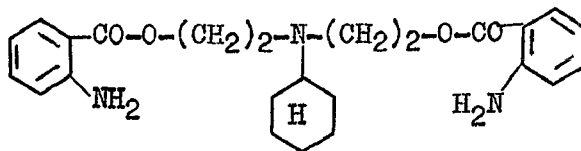


30.

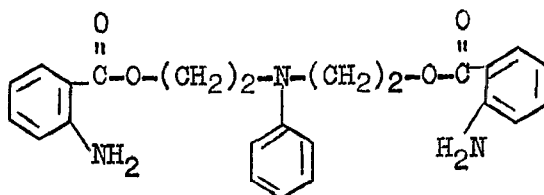
409347



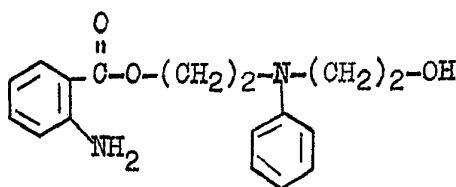
5.



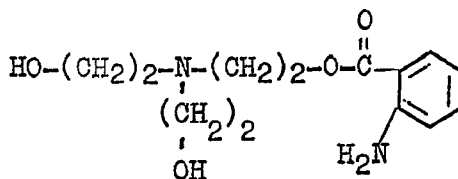
10.



15.



20.



25.

La presente invención se refiere, además, también al empleo de los productos de reacción de anhídrido isatóico con compuestos que contienen, como mínimo, un átomo de nitrógeno terciario y, como mínimo, dos grupos hidróxilo y muestran un peso molecular de 119 a 1000, como participantes en la reacción en la obtención de materiales sintéticos según el procedimiento de poliadición de isocianatos.

30.

409347



- La obtención de materiales sintéticos de los compuestos de la presente invención se efectúa según procedimientos en si conocidos. Se puede proceder, por ejemplo, haciendo reaccionar primeramente un compuesto de alto peso molecular con átomos de hidrógeno activos con poliisocianatos, agregar entonces los compuestos de la presente invención y hacer reaccionar la mezcla en presencia, o en ausencia, de una sustancia disociadora de gas.
- 5.
- Otra posibilidad consiste en mezclar los compuestos de la presente invención con compuestos de alto peso molecular, con átomos de hidrógeno activos, y después efectuar la reacción con isocianatos. La reacción se puede realizar empleando simultáneamente todos los aditivos conocidos en la química de los poliisocianatos, tales como por ejemplo catalizadores, disociadores de gas, sustancias inhibidoras de la inflamación, etc.
- 10.
- 15.
- Como compuestos de alto peso molecular, que en caso dado entran en consideración para el procedimiento de la presente invención, sean mencionados ante todo los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular, por ejemplo, los compuestos polihidroxílicos de peso molecular comprendido entre 750 y 10.000 de la clase convencional, por ejemplo, los poliésteres lineales o ligeramente ramificados con grupos hidroxilo en posición final, tal como se pueden obtener en forma conocida de alcoholes mono- o polifuncionales y ácidos carboxílicos o ácidos oxicarboxílicos, en caso dado empleando simultáneamente aminoalcoholes, diaminas, oxiaminas y diaminoalcoholes. Sean mencionados especialmente también de entre los poliésteres, los policarbonatos alifáticos, tales como el hexanodiol-policarbonato, y los caprolactona-poliésteres, que
- 20.
- 25.
- 30.

409347



- se obtienen por polimerización de caprolactona en presencia de moléculas de partida, tales como glicoles. Entran también en consideración los poliéteres lineales o ramificados, tal y como se obtienen por polimerización de óxidos alquilénicos,
5. tales como óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorohidrina o tetrahidrofurano. También se pueden emplear los copolímeros de esta clase. Además son adecuados los productos de adición lineales o ramificados obtenibles por adición de los mencionados óxidos alquilénicos con, por ejemplo, alco-
10. les polifuncionales, aminoalcoholes o aminas.
- Productos de partida para el procedimiento de la presente invención son los poliéteres que muestran preferentemente como mínimo dos átomos de hidrógeno activos, preferentemente con un peso molecular comprendido entre 750 y
15. 10.000, en donde, como mínimo, un 10 % de los grupos hidróxilo existentes son grupos OH primarios. La determinación de los grupos OH primarios se efectúa en forma en si conocida. Tales poliéteres se obtienen por reacción de compuestos con átomos de hidrógeno reactivos, tal como por ejemplo, polial-
20. coholes o polifenoles, con óxidos de alquileo tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o epiclorohidrina, o de las mezclas compuestas de estos óxidos alquilénicos y, en caso dado, ulterior modificación de los poliésteres formados con óxido de etileno.
25. Polialcoholes y polifenoles adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, decanodiol-1,10, butin-2-diol-1,4, glicerina, butanodiol-2,4, hexanodiol-1,3,6, trimetilolpropano, resorci-
30. na, di-terc.-butilbenzocatequina, 3-hidroxi-2-naftol, 6,7-



dihidroxi-naftol, 2,5-dihidroxi-1-naftol, 2,2-(p-hidroxifenil)-propano, bis-(p-hidroxifenil)-metano, tris-(hidroxifenil)-alcanos, tales como por ejemplo, 1,1,2-tris(hidroxifenil)-metano, 1,1,3-tris(hidroxifenil)-propano.

5. Otros poliésteres adecuados son: los derivados de óxido 1,2-alquileo de mono- o poliaminas de naturaleza alifática o aromática, tales como amoniaco, metilamina, etilendiamina, N,N'-dimetil-etilendiamina, tetra- o hexa-etilendiamina, dietilentriamina, etanolamina, dietanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, aminoetilpiperazina, toluidina, o-, m- y p-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno, 2,6-diamino-p-xileno, poliaminas multinucleares y condensados aromáticas, tales como 1,4-naftilendiamina, bencidina, 2,2'-dicloro-4,4'-difenildiamina, 4,4'-diaminoazobenceno. Como medios iniciadores entran además en consideración los materiales resinosos del fenol y del tipo resol.
- 10.
- 15.

Todos estos poliésteres se forman preferentemente mediante el empleo de óxido etilénico y muestran preferentemente como máximo un 10 % de grupos OH primarios. Los mencionados poliésteres se pueden modificar también por reacción con cantidades inferiores a las equivalentes de poliisocianato.

20. Otros compuestos de alto peso molecular con átomos de hidrógeno activo son los poliacetales, poliésteramidas, policarbonatos y polioles conteniendo grupos uretano en sí conocidos. Los compuestos de alto peso molecular, a emplear según la presente invención, con átomos de hidrógeno reactivos, se pueden emplear también en mezclas con compuestos de bajo peso molecular con átomos de hidrógeno activos con pesos moleculares de hasta 750. Como compuestos de bajo peso molecular con átomos de hidrógeno activos entran ante
- 25.
- 30.



409347

- todo en consideración los compuestos que llevan grupos hidroxilo, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, aceite de ricino o también los productos de adición con pesos moleculares, por
5. regla general, de 200 a 750, de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno con tales compuestos de bajo peso molecular con átomos de hidrógeno activos o con agua.
- Ventajosamente se pueden emplear también compuestos
10. que contengan grupos amino de alto peso molecular, tales como por ejemplo, los que se describen en la publicación de la solicitud de patente alemana 2 019 432. En este caso no se forman, contrariamente a los materiales sintéticos de poliuretano hasta ahora descritos, grupos uretano como enlazadores de
15. cadenas si no materiales sintéticos que, además de grupos éster y éter, contienen grupos úrea.
- Como isocianatos entran en consideración los poliisocianatos convencionales, empleándose ventajosamente: 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 éstos isómeros, 1-isocianato-,3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros, 2,4-
25. y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato; así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato, polifenil-polimetilendipoliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación,
30. poliisocianatos que llevan productos de adición de car-



409347

5. bodimidisocianato, 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 grupos 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 2 004 048, 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, 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 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.

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

25. Tienen especial preferencia los poliisocianatos que se obtienen fácilmente en escala industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros y polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación. Según la presente invención
30. tienen preferencia, como poliisocianatos, las soluciones de

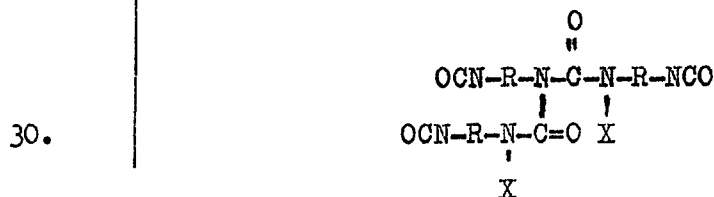


- los llamados "poliisocianatos modificados", es decir, como poliisocianatos las soluciones de poliisocianatos que llevan grupos biuret en poliisocianatos libres de grupos biuret y/o soluciones de poliisocianatos conteniendo como mínimo dos grupos NCO y como mínimo una agrupación alofanato N,N'-disustituida en poliisocianatos libres de grupos alofanato y/o soluciones de productos de reacción de poliisocianatos y compuestos conteniendo grupos hidróxilo bi- o polivalentes en poliisocianatos libres de grupos uretano y/o soluciones de poliisocianatos conteniendo más de un grupo NCO y como mínimo un anillo ácido isocianúrico en poliisocianatos libres de grupos isocianurato.

- Las soluciones preferentes según la presente invención de "poliisocianatos modificados" tienen por regla general un contenido de 1 a 85 % en peso, preferentemente de un 10 a 50 % en peso de "poliisocianato modificado".

- La obtención de los poliisocianatos de alofanato se puede efectuar, por ejemplo, según la patente británica 994 890. Para ello se emplean con preferencia los diisocianatos tales como toluilen-2,4-diisocianato, o bién las mezclas del mismo con toluilen-2,6-diisocianato.

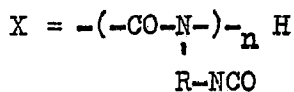
- Como poliisocianatos modificados a emplear según la presente invención entran también en consideración las soluciones de poliisocianato que contienen grupos biuret en poliisocianatos libres de grupos biuret. Según la presente invención tienen preferencia las soluciones al 1 a 85 % en peso de poliisocianatos que llevan grupos biuret, de fórmula general



409347



en la que R significa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ó arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y X significa hidrógeno o la agrupación



- 5. R-NCO
- en la que R tiene el significado arriba indicado y n representa un número entero de 0 a 5, en poliisocianatos libres de grupos biuret, siendo la proporción en poliisocianatos de biuret con más de tres grupos isocianato, referido a la cantidad total de poliisocianatos de biuret, como mínimo de un 20 % en peso. La obtención de poliisocianatos que contienen grupos biuret se puede realizar según la patente británica 889 050 ó según la patente alemana 1 101 394. Poliisocianatos preferentes según la presente invención son soluciones de poliisocianatos que llevan grupos biuret que se obtienen bien por reacción de 2,4- y/o 2,6-toluilendisocianato, 4,4'-difenilmetandisocianato y/o sus isómeros, o de una mezcla de poliisocianato que se obtiene por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, con agua o ácido fórmico en poliisocianatos libres de biuret. Los poliisocianatos a emplear según la presente invención contienen preferentemente 0,03 a 5 % en peso, preferentemente, 0,1 a 2 % en peso de emulsionantes químicamente enlazados. Estos emulsionantes deberán poseer grupos -OH, amino, amido, HO-CO, -SH o agrupaciones uretano y se incorporan por reacción con los grupos isocianato en el poliisocianato según las indicaciones de la publicación de la solitud de patente alemana 1 963 189. Como productos de partida se emplean según la presente invención, además, como componente isocianato, aquellos poliisocianatos que se caracterizan por su contenido en poliisocianatos conteniendo grupos uretano
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



409347

- y, en caso dado, tienen un grado de ramificación más elevado que los isocianatos difuncionales puros. Estos isocianatos tienen frecuentemente un contenido en isocianatos conteniendo grupos uretano de un 10 a 70 %, preferentemente un 20 a 50 %, disueltos en poliisocianatos libres de grupos uretano.
5. Como poliisocianatos modificados se emplean también soluciones de poliisocianatos que contienen como mínimo un anillo de ácido isocianúrico en poliisocianatos líquidos libres de grupos isocianurato. Tales poliisocianatos, que muestran
10. grupos isocianurato, así como procedimientos para su obtención se mencionan, por ejemplo, en las patentes alemanas 951 168 y 1 022 789, así como en las patentes británicas 821 158, 827 120, 856 372, 927 173, 920 080 y 952 931, en las patentes US 3 154 522 y 2 801 244, en la patente francesa 1 510 342, así como en la patente belga 718 994.
15. Como poliisocianatos, que llevan como mínimo un anillo ácido isocianúrico entran preferentemente en consideración los toluilen-2,6- y/o -2,6-diisocianato polímeros, en caso dado en mezcla con 4,4'-difenilmetan-diisocianato o bien sus isómeros. Estos isómeros a emplear según la presente invención
20. se obtienen disolviendo el poliisocianato, que lleva grupos isocianurato, por regla general en cantidades de un 1 a 85 % en peso, referido al peso de la solución de poliisocianato resultante, en poliisocianatos líquidos libres de grupos isocianurato.
25. Como poliisocianatos libres de grupos uretano, alofanato, isocianurato, o biuret, se pueden emplear isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, tal y como se describen por ejemplo en Liebig's Annalen der Chemie tomo 562 (1949), página 755 y siguientes. Preferentemente se
30. emplean toluilendiisocianato, o sus mezclas de isómeros, o ta-



- les mezclas de isómeros sin destilar, difenilmetano-4,4'-2,4'-diisocianato, o el producto en bruto sin destilar, naftalin-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4'-,4"-trisisocianato, los polifenilpolimetileno poliisocianatos obtenidos por condensación de anilina y/o anilinas alquilsustituidas con formaldehído y ulterior fosgenación, los isocianatos que llevan productos de adición de carbodiimida-isocianato, tal y como se obtienen, por ejemplo, según la patente alemana 1 092 007.
5. La obtención de los materiales espumados de poliuretano autoextinguibles se efectúa por regla general según el conocido procedimiento "one-shot". Según el procedimiento one-shot se efectúa la obtención del material espumado o temperatura ambiente y/o temperatura más elevada mediante simple mezcla de los poliisocianatos descritos según la presente invención con los polioles de alto peso molecular, pudiéndose emplear agua y/o otros agentes de espumado, en caso dado emulsionantes y otros agentes auxiliares, así como los adyuvantes según la invención. En este caso se emplea ventajosamente instalaciones mecánicas o bien los procedimientos tal y como se describen en la patente alemana 881 881.
10. Como emulsionantes son adecuados, por ejemplo, el óxido etilénico o bien los productos de adición de óxido etilénico-óxido propilénico con sustancias que contienen grupos hidroxialquileno hidrófobos, o grupos amino, o bien amido.
15. Como catalizadores para la obtención de materiales espumados que llevan grupos uretano, ininflamables, que no encojen, se emplean aminas terciarias y/o silaaminas, aziridinas N-sustituidas, hexahidrotiazinas, en caso dado en combinación con compuestos organo-metálico, que aportan una contribución diferente para la aceleración de las distintas reacciones par-
- 20.
- 25.
- 30.

409347



- ciales que se desarrollan en la formación de material espumado. Mientras las aminas catalizan preferentemente la reacción de espumado, los compuestos organo-metálicos, actúan preferentemente sobre la reacción de reticulación. Según la constitución de las aminas, o bien silaaminas empleadas, el grado de actividad catalítica puede ser diferente sobre la reacción de propulsión, es decir, por ejemplo, la reacción entre los grupos isocianatos y agua con disociación de dióxido de carbono. Para lograr tiempos de reacción favorables para la técnica de la espumación se determina empíricamente la cantidad a emplear en dependencia de la constitución en cada caso del catalizador seleccionado, o de la mezcla de catalizadores seleccionada. Como aminas se pueden emplear aquellos compuestos, bien conocidos, para la obtención de material espumado de poliuretano, tales como por ejemplo, dimetilbenzilamina, N-metilmorforlina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, dimetiletanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilaminoetanol, N,N',N'',N'''-tetrametil-1,3-butano-diamina, N-metil-N'-dimetil-aminoetil-piperazina.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- Como silaaminas se emplean compuestos de silicio que contienen compuestos de carbono-silicio, por ejemplo tal como se describen en la patente alemana 1 229 290. Como ejemplos sean mencionados 2,2,4-trimetil-2-silamorfolino, 1,3-dietilaminometiltetrametildisiloxano. Deben señalarse, también las bases nitrogenosas tales como los hidróxidos de tetralquilamonio así como los alcalis, alcalifenolatos o alcoholatos, tal como por ejemplo el metilato de sodio. Los compuestos organo-metálicos a emplear según la patente belga 730 356 en caso dado en combinación con las aminas, silaaminas y hexahidrotiazinas son, preferentemente, los compuestos orgánicos de estaño,



por ejemplo, octoato de estaño-(II) o dilaurato de dibutiles-  
taño.

5. Los aditivos para la regulación de la estructura de las células se pueden emplear igual que los materiales de carga orgánicos e inorgánicos y colorantes o plastificantes, tales como ftalatos.

10. Los materiales espumados obtenidos según el procedimiento de la presente invención se pueden considerar, con los aditivos inhibidores de la inflamación de clase conocida, como ininflamables y en el sentido del ensayo ASTM - D 1692 T como autoextinguibles. Esta propiedad, en máximo grado deseable, se puede lograr empleando simultáneamente los agentes inhibidores de la inflamación conocidos, tales como, por ejemplo, tricloro- y tribromofosfatos, perdiéndose sin embargo parcialmente esta propiedad bajo condiciones de almacenamiento extremas, tales como temperaturas altas durante largos periodos de tiempo. Una mejora duradera, y al mismo tiempo esencial, de la ininflamabilidad, de por si ya buena, de los productos del procedimiento se puede lograr por ejemplo por modificación de las soluciones de poliisocianatos modificadas con compuestos clorados y/o bromados con hidrógeno reactivo con respecto a los isocianatos. En este caso no tiene importancia, con respecto al efecto logrado, en que lugar se introducen estos agentes inhibidores de la inflamación incorporables, tanto si se incorporan por ejemplo directamente en el poliisocianato modificado o si se agregan ulteriormente a las soluciones de poliisocianato o mezclas de reacción. Como ejemplo de agentes inhibidores de la inflamación sean mencionados, por ejemplo: 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, tricloroetanol, 1,3- y 1,2-dicloropropanol, 2-bromopropanodiol, 1,1-estirenocloro- y -estireno-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



bromo-hidrina, ácido bromoacético.

5. Los materiales espumados elásticos y semielásticos, obtenibles según la presente invención, se destacan especialmente por una elevada resistencia a la tracción. Se emplean por ejemplo como materiales para tapicería, colchones, materiales de embalaje, láminas para revestimientos, material aislante y, debido a su ininflamabilidad, en aquellos terrenos donde tales propiedades tengan especial valor, tal como por ejemplo en automóviles, en la construcción de aviones y en general en los vehículos. Los materiales espumados se pueden obtener bien por el procedimiento de espumación en molde o por confeccionado a partir de material espumado en bloques.
- 10.

Ejemplo 1

15. A 50°C se introducen, en porciones, en 1785 g (15 moles) de N-metil-dietanolamina, 4890 g de anhídrido isatóico (30 moles). Después de haber terminado la primera reacción exotérmica se completa la reacción mediante aumento escalonado de la temperatura a 80°C. El punto final de la reacción se reconoce por la parada del reloj medidor de gas, que también se emplea ventajosamente para el control de la reacción.
20. El producto de reacción obtenido se recristaliza en etanol (1 parte de 0,75 partes en volumen de etanol). El filtrado se enfría bien con hielo, precipitándose 4120 g de producto, de punto de fusión 71 a 72°C (77 % de la teoría).

25. El mismo preparado, realizado con 9 litros de dioxano, da, después de eliminar el dioxano, 5300 g (99 % de la teoría) de N-metil-dietanolamina-diantranolato del punto de fusión de 68 a 69°C.

Calculado: C 63,8 H 6,44 N 11,75

30. Hallado: C 64,0 H 6,5 N 11,8

409347



En forma análoga se obtienen, por ejemplo:

Ejemplo 2:

Trietanolaminotriantrenilato, punto de fusión 101 a 102°C.

Calculado: C 64,0 H 5,92 N 11,05

5. Hallado: C 64,0 H 6,1 N 11,0

Ejemplo 3:

Trietanolamina-diantranilato

Compuesto esterificado parcialmente reaccionado (en 2 de los 3 grupos OH); aceite viscoso.

10. 392,4 mg  $\cong$  30,4 ml  $\frac{n}{10}$  HClO<sub>4</sub> en ácido acético glacial

Indicador 0,1 % de solución de cristal de violeta en ácido acético glacial (teórico).

hallado: 30,1 ml  $\frac{n}{10}$  HClO<sub>4</sub>

15. Ejemplo 4:

Producto de reacción de trietanolamina y óxido etilénico (peso molecular 392) con anhídrido isatóico.

300 mg  $\cong$  17,5 ml  $\frac{n}{10}$  HClO<sub>4</sub> en ácido acético glacial (teórico)

20. hallado: 17,1 ml  $\frac{n}{10}$  HClO<sub>4</sub>

Ejemplo 5:

25. 100,0 partes en peso de un propilenglicol, iniciado a base de trimetilolpropano, que se modificó con óxido de etileno, de manera que resultasen aproximadamente un 60 % de grupos hidróxilo primarios en posición final con un índice OH de 36,0,

2,5 partes en peso de agua,

0,3 partes en peso de endoetilenpiperazina,

30. 0,5 partes en peso de tetrametiletildiamina,





# 409347

## Ejemplo 6

- Se mezclan entre sí 100,0 partes en peso de un poli-propilenglicol, iniciado a base de trimetilolpropano, que se modificó con óxido de etileno de manera que resultasen en posición final aproximadamente un 60 % de grupos hidróxilo primarios, con un índice OH de 35,0,
5. 2,5 partes en peso de agua,  
0,2 partes en peso de endoetilenpiperazina,  
1,0 partes en peso de trietilamina,
10. 10,0 partes en peso de trietanolaminotriantranilato,  
10,0 partes en peso de monofluortricloromertano,  
y se hace reaccionar con 44,0 partes en peso de una mezcla (contenido en NCO 39,5 %) de 60,0 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato,
15. 10,0 partes en peso de 2,5-toluilendiisocianato y 30,0 partes en peso de un 2,4-toluilendiisocianato (contenido en NCO 20,8%).

Se obtiene un material espumado con las siguientes propiedades mecánicas:

- Peso específico según DIN 53 420 ( $\text{kg/m}^3$ ) 42
20. Resistencia a la tracción según DIN 53 571 ( $\text{kp/cm}^2$ ) 1,3
- Alargamiento a la rotura según DIN 53 571 (%) 145
- Ensayo de presión con una compresión de un 40 % seg. DIN 63 577 ( $\text{p/cm}^2$ ) 45

## Ejemplo 7

25. Se mezclan entre sí 100,0 partes en peso de un poli-propilenglicol iniciado con glicerina, que se modificó con óxido de etileno de manera que en la posición final se encontrasen aproximadamente un 60 % de grupos hidróxilo primarios con un índice OH de 35,0,
30. 2,5 partes en peso de agua,



- 0,2 partes en peso de endoetilenpiperazina,  
 0,5 partes en peso de tetrametiletildiamina,  
 1,75 partes en peso de trietanolamina-triantranilato,  
 3,25 partes en peso de N-metil-dietanolamina-diantranilato,  
 5. y se hace reaccionar con 42,0 partes en peso de una mezcla  
 (contenido NCO 38,5 %) de 60 partes en peso de polifenilpo-  
 limetilenpoliisocianato, tal como se obtiene por condensa-  
 ción de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación (conte-  
 nido NCO 31 %) y 40 partes en peso de 2,4- y 2,6-toluilendi-  
 10. socianato con un 65 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato.
- Se obtiene un material espumado con las siguientes  
 propiedades mecánicas:
- |     |  |     |
|-----|--|-----|
|     | Peso específico según DIN 53 420 (kg/m <sup>3</sup> )                                    | 45  |
|     | Resistencia a la tracción según DIN 53 571 (kp/cm <sup>2</sup> )                         | 0,8 |
| 15. | Alargamiento a la rotura según DIN 53 571 (%)  | 150 |
|     | Ensayo de presión con una compresión de un 40 % según DIN<br>53 577 (p/cm <sup>2</sup> ) | 30  |
- Ejemplo 8
20. Se mezclan entre sí 100,0 partes en peso de un po-  
 lipropilenglicol, iniciado a base de trimetilolpropanohexan-  
 triol, que se modificó con óxido de etileno de manera que  
 en posición final resultasen aproximadamente un 60 % de gru-  
 pos hidróxilo primarios con un índice OH de 35,0,  
 2,5 partes en peso de agua,  
 25. 0,1 partes en peso de endoetilenpiperazina,  
 0,1 partes en peso de dioctoato de estaño-(II),  
 0,5 partes en peso de N-metilmorfolina,  
 2,0 partes en peso de trietanolaminotriantranilato,  
 y se hace reaccionar en un molde cerrado con 40,2 partes en  
 30. peso de un poliisocianato que lleva grupos biuret que se ha



obtenido por reacción de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 80 : 20 % en peso) y agua (contenido en NCO 38,5 %).

Se obtiene un material espumado con las siguientes propiedades mecánicas:

5. Peso específico seg. DIN 53 420 ( $\text{kg/m}^3$ ) 40  
 Resistencia a la tracción seg. DIN 53 571 ( $\text{kp/cm}^2$ ) 0,8  
 Alargamiento a la rotura seg. DIN 53 571 (%) 140  
 Ensayo de presión con una compresión de un 40 % seg. DIN 53  
 10. 577 ( $\text{p/cm}^2$ ) 35

NOTA

15. 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 fecha 7 de diciembre de 1.971, bajo el número P 21 60 590.3; 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 POLIAMINAS AROMATICAS; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos que contienen, como mínimo un átomo de nitrógeno y como mínimo dos grupos hidróxilo, de peso molecular comprendido entre 119 y 1000 con anhídrido isatóico.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



409347



terizado porque dichos compuestos, que contienen como mínimo un átomo de nitrógeno terciario, y como mínimo dos grupos hidróxilo, son N-metil-dietanolamina o trietanolamina.

5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos que muestran como mínimo un átomo de nitrógeno terciario y como mínimo dos grupos hidróxilo, son productos de reacción de óxido etilénico y óxido propilénico con N-metildietanolamina ó trietanolamina.

10.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos que contienen como mínimo un átomo de nitrógeno terciario y como mínimo dos grupos hidróxilo se hacen reaccionar con menos de la cantidad equivalente de anhídrido isatóico.

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja en ausencia de catalizadores.-

6.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 MAYO 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

A. ... Y ...  
p. p. Filial de la Casa Farmacéutica

