



418885

PATENTE DE INVENCION
Ref. Le A 14 479-Spa.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BASES DE MANNICH.

EL. CI: C07C

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

Ya se conoce la obtención de bases de Mannich. -
Esta se efectúa. por ejemplo, por reacción de amidas de ácidos carboxílicos ó uretanos con aldehidos, por ejemplo, formaldehido y aminas secundarias, tal y como se describe en "Die Makromolekulare Chemie", tomo 57, pág. 45 (1962).



5 También es en sí conocida la obtención de poliuretanos a partir de poliisocianatos, polioles de alto peso molecular y alcoholes de bajo peso molecular, de efecto reticulador ó prolongador, ó aminas, en caso dado en presencia de activadores, agentes de propulsión y ulteriores agentes auxiliares.

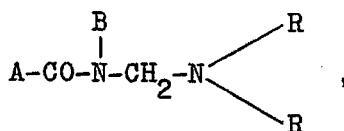
10 Sorprendentemente se han hallado ahora nuevas bases de Mannich. También se ha descubierto que estas bases de Mannich se pueden emplear para la obtención de poliuretanos, especialmente para la obtención de materiales espumados de poliuretano, preferentemente de materiales espumados de poliuretano semi-duros con un cuadro de propiedades deseadas. Con ayuda de los compuestos según la presente invención se mejoran considerablemente, por ejemplo, las propiedades físicas

15 de materiales espumados semi-duros, especialmente su resistencia y su resistencia al rasgado, así como también su capacidad de adhesión (sin la adición de adhesivo) sobre otros materiales sintéticos, por ejemplo, a base de polimerización, por ejemplo, sobre materiales sintéticos de polímeros de

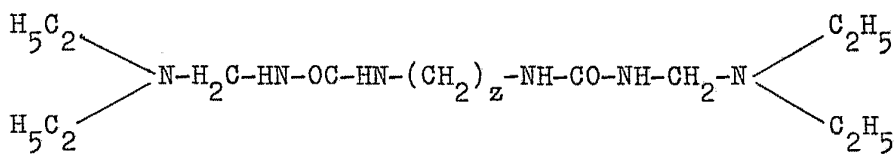
20 acrilonitrilo-butadieno-estireno ó polímeros de cloruro de polivinilo.

La presente invención se relaciona con la producción de bases de Mannich de fórmula general

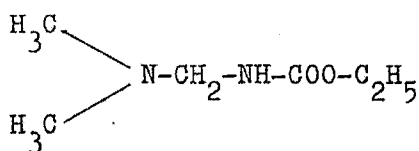
25



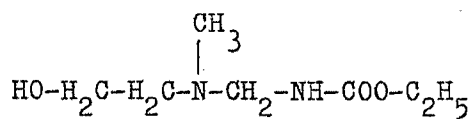
en la que A significa



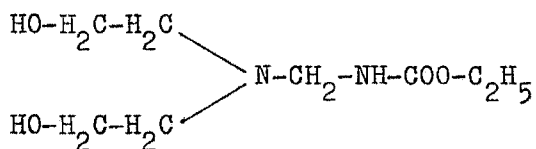
5



10

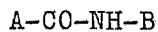


15



20

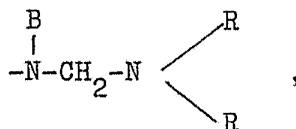
El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de bases de Mannich, caracterizado porque se hace reaccionar amidas de ácido de fórmula general

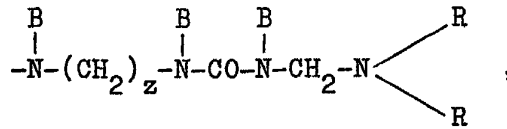


25

en la que A significa

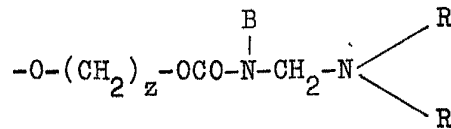
30





5

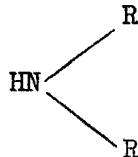
-OR ,



10

donde B significa H ó alquilo C₁-C₁₆, R significa alquilo C₁-C₁₂ ó -(CH₂)_x-OH, x representa un número entero de 2 a 8, - preferentemente 2 y z es un número entero de 1 a 6, con formaldehído y con aminas secundarias de fórmula general

15

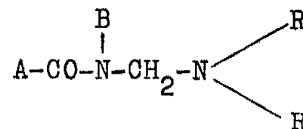


20

en la que R significa alquilo C₁-C₁₂ ó -(CH₂)_x-OH (x = 2 a 8, preferentemente 2).

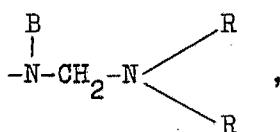
La invención se refiere además al empleo de las bases de Mannich de fórmula general

25

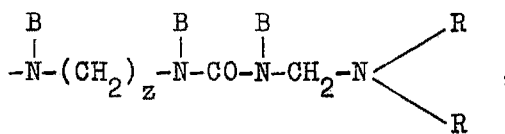


en la que A significa

30

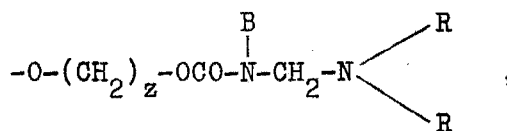


5



-OR ,

10



15

donde B significa H ó alquilo C₁-C₁₆, R significa alquilo -
C₁-C₁₂ ó -(CH₂)_x-OH, como agentes de reticulación y/ó activa
dores en la obtención de poliuretanos, preferentemente mate-
riales espumados de poliuretano.

20

Para la obtención de los poliuretanos se emplean -
poliisocianatos, compuestos con varios átomos de hidrógeno -
reactivos y con un peso molecular de 400 a 10.000 y en caso
dado agentes auxiliares, tales como catalizadores y agentes
de propulsión.

25

Como componentes de partida a emplear según la pre
sente invención, entran en consideración los poliisocianatos
alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y hete
rocíclicos, tal y como se describen por ejemplo por W. Sief-
gen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, págs. 75 a -
136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiiso-
cianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisociana
to, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-di-

30



isocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isóme-
ros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexa
no (DAS 1.202.785), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato,
así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahi-
5 dro-1,3- y/ó -1,4-fenilen-diisocianato, perhidro-2,4'- y/ó
4,4'-difenilmetano-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocia
nato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas
arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/ó -4,4'-
diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',
10 4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal
y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido
y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las -
patentes británicas 874.430 y 848.671, arilpoliisocianatos -
perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la pu-
15 blicación de la solicitud de patente alemana 1.157.601, poli
isocianatos que llevan grupos carbodiimida, tal y como se -
describen, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de
patente alemana 1.092.007, diisocianatos, tal y como se des-
criben por ejemplo en la patente americana 3.492.330, poli-
20 isocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se des-
criben por ejemplo en la patente británica 994.890, en la pa
tente belga 761.626 y en la solicietud de patente holandesa
publicada 7.102.524, poliisocianatos que llevan grupos isocia
nurato, tal y como se describen por ejemplo en las patentes
25 alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como las pu-
blicaciones de las solicitudes de patente alemanas 1.929.034
y 2.004.048, poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal
y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261
ó en la patente americana 3.394.164, poliisocianato que lle-
30 van grupos úrea acilados según la patente alemana 1.230.778,



poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen por ejemplo en la patente alemana 1.101.394, en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga - 5 723.640, poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 956.474 y 1.072.956, en la patente americana 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385. 10

También es posible emplear los residuos de destilación que llevan grupos isocianato, que se obtienen en la obtención industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno ó varios de los poliisocianatos antes mencionados. Asimismo es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados. 15

Tienen especial preferencia, por regla general, - los poliisocianatos de fácil obtención industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), los polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior ("MDI en bruto") y los poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, uretano, alofanato, isocianurato, úrea y biuret ("poliisocianatos modificados"). 20 25

Componentes de partida a emplear según la presente invención son, además, los componentes conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, de peso molecular, por regla general, de 400 -10000. 30



Entre estos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, tiol ó carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que llevan de dos a ocho grupos hidroxilo, especialmente aquellos de peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 5 6.000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteramidas, que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen 10 para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y en caso dado adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. En lugar 15 de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también los correspondientes anhídridos de los ácidos policarboxílicos ó los correspondientes ésteres de los ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores ó sus mezclas. Los ácidos 20 policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/ó heterocíclica y en caso dado estar sustituidos, por ejemplo, por heteroátomos y/ó ser insaturados. Como ejemplos de estos sean mencionados: el ácido succínico, adípico, subérico, azelaíco, sebácico, ftálico, isoftálico, trimelítico, el anhídrido ftálico, el anhídrido tetra- 25 hidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido tetracloroftálico, el anhídrido endometilentetrahidroftálico, el anhídrido glutárico, el ácido maléico, el anhídrido meléico, el ácido fumárico, los ácidos grasos dimeros y trimeros, 30 tales como el ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácido



grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis
glicol, Como alcoholes polivalentes entran en consideración,
por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), bu
tilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8),
5 neopentilglicol, ciclohexanodimetanol (1,4-bis-hidroximetil-
ciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilol-
propano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetilol-
etano, pentaeritrita, quinina, manita y sorbita, metilglicó-
sido, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilen-
10 glicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilen-
glicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliés-
teres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en po-
sición final. Pueden emplearse también los poliésteres de -
lactomas, por ejemplo, ϵ -caprolactoma ó los ácidos hidroxi-
15 carboxílicos, por ejemplo, el ácido ω -hidroxicaprónico.

También los poliéteres que llevan como mínimo dos,
por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres gru-
pos hidroxilo, que entran en consideración según la presente
invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtie-
20 nen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como
óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetra-
hidrofurano, óxido estirénico ó epiclorhidrina consigo mismo,
por ejemplo, en presencia de BF_3 , ó por adición de estos epó-
xidos, en caso dado en mezcla ó consecutivamente, a componen-
25 tes de partida con átomos de hidrógeno reactivos, tales como
alcoholes ó aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propi-
lenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-
difenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiami-
na. Según la presente invención también entran en considera-
30 ción los poliéteres de sucrosa, tal como se describen, por -



ejemplo, en las publicaciones de solicitud de patente alema-
nas 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia
aquellos poliéteres que muestran primordialmente (hasta un -
90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en -
5 el poliéter) grupos OH primarios. También son adecuados los
poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal como se
obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acri-
lonitrilo en presencia de poliéteres (patentes americanas 3.
383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.
10 152.536, asimismo los polibutadienos que llevan grupos OH.

De los politioéteres sean mencionados especialmen-
te los productos de condensación de tiodiglicol consigo mis-
mo y/ó con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehí-
do, ácidos aminocarboxílicos ó aminoalcoholes. Según el com-
ponente se trata en estos productos de politioéteres mixtos,
15 politioésteres politioéter-ester-amidas.

Como poliacetales entran en consideración por ejem-
plo, los compuestos obtenibles de glicoles, tales como, die-
tilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dietoxi-difenil-dimetil-
20 metano, hexandiol y formaldehido. También por polimerización
de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecua-
dos según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo en
tran en consideración aquellos de clase conocida, que se pue-
den obtener por ejemplo, por reacción de dioles tales como -
25 propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/ó hexandiol-(1,6), die-
tilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbona-
tos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico ó fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan,
30 por ejemplo, los condensados preferentemente lineales, obte-



nidos de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, ó bien de sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas.

5 También se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano ó úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Según la presente invención se pueden emplear también los productos de adición
10 de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído ó también con resinas de úrea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, tomo I 1962, págs. 32-42 y págs. 44-54 y tomo II, 1964, págs. 5-6 y 198-199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las págs. 45 a 71.

20 Según la presente invención se emplean frecuentemente, al mismo tiempo, agua y/ó sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agentes de propulsión. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halogeno-sustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico,
25 cloruro vinilidénico, monofluortriclorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, además, butano, hexano, heptano, ó dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante la adición de compuestos que se descomponen a temperatura superior a la del ambiente bajo disociación de gases,
30

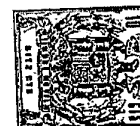


5 por ejemplo, de nitrógeno, por ejemplo, compuestos azoicos, tales como azoicobutironitrilo. Otros ejemplos de los agentes de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión, figuran en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las págs. 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

10 Según la presente invención se emplean además frecuentemente catalizadores. Como catalizadores a emplear al mismo tiempo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietil amina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperacina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

20 Aminas terciarias que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/ó óxido etilénico.

25 Como catalizadores entran además en consideración las silaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1.229.290, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.



5 Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenadas, tales como hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido sódico, fenolatos alcalinos, tales como fenolato sódico ó alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. También se pueden emplear como catalizadores las hexahidrotiazinas.

10 Según la presente invención se pueden emplear como catalizadores también los compuestos de metal orgánicos, especialmente los compuestos orgánicos de estaño. Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales del estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales dialquilestannosas de ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, el dibutilestannodiacetato, dibutilestannodilaurato, 15 dibutilestannomaleato ó dioctilestannodiacetato.

20 Otros componentes de los catalizadores a emplear según la presente invención así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores se describen en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las págs. 96 a 102.

25 Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre unos 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos con dos átomos de hidrógeno como mínimo, reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000.

30 Según la presente invención se pueden emplear simultáneamente aditivos tensioactivos (emulsionantes y estabilizadores de la espuma). Como emulsionantes entran en consi-



deración, por ejemplo, las sales sódicas de los sulfonatos -
de aceite de ricino ó también de ácidos grasos ó sales de á-
cidos grasos como aminas, tales como oleato de dietilamina ó
estearato de dietanolamina.

5 También se pueden emplear al mismo tiempo las sa-
les alcalinas ó amónicas de ácidos sulfónicos tales como del
ácido dodecilbencenosulfónico ó ácido dinaftilmetanodisulfó-
nico ó también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico
ó de ácidos grasos polímeros, como tales aditivos tensioacti-
10 vos.

 Como estabilizadores de la espuma entran ante todo
en consideración los poliéter-siloxanos solubles en agua. Es-
tos compuestos están constituidos por lo general de manera -
que un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico es-
15 té enlazado con un resto de polidimetilsiloxano. Tales esta-
bilizadores de la espuma se describen, por ejemplo, en la pa-
tente americana 2.764.565.

 Según la presente invención se pueden agregar ade-
más retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de
20 reacción ácida, tales como ácido clorhídrico ó haluros de á-
cidos orgánicos, además, reguladores de las células de clase
en sí conocida, tales como parafinas ó alcoholes grasos ó di-
metilpolisiloxanos, así como pigmentos ó colorantes y agen-
tes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, -
25 por ejemplo, fosfato de tris-cloroetilo ó fosfato y polifos-
fato amónico, además estabilizadores contra las influencias
de envejecimiento y atmosféricas, plastificantes y sustan-
cias de efectos fungiestáticos y bacterioestáticos, materia-
les de carga, tales como sulfato de bario, tierra de infuso-
30 rios, negro de humo ó creta de suspensión.



Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de la espuma, a emplear en caso dado según la presente invención, así como reguladores de las células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de relleno, así como sustancias fungiestáticas y bacterioestáticas, así como detalles sobre el modo de empleo y de actuación de estos aditivos, se describen en el Kunststoff-Handbuch tomo VI, editado por Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las págs. 103 a 113.

Los componentes de la reacción se hacen reaccionar según la presente invención según el procedimiento de una sola etapa, el procedimiento de prepolimerización ó el procedimiento de semi-prepolimerización, sirviéndose para ello de instalaciones de maquinarias, por ejemplo, de aquellas que se describen en la patente americana 2.764.565. Detalles sobre instalaciones de elaboración, que también se pueden emplear según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editado por Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las págs. 121 a 205.

Para la obtención de materiales espumados semi-duros se introduce la mezcla de reacción en un molde que, frecuentemente, se dota de una lámina de material sintético, preferentemente moldeada en vacío. Como material para el molde entran en consideración el metal, por ejemplo, aluminio ó el material sintético, por ejemplo, resina de epóxido. La mezcla de reacción espumable se espuma en el molde y forma el cuerpo moldeado. El espumado en molde se puede realizar



aquí de manera que la pieza moldeada muestre en su superficie estructura celular, pero también se puede realizar de manera que la pieza moldeada tenga una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención se puede proceder en este caso introduciendo en el molde tanta mezcla de reacción espumable de manera que el material espumado formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo mas mezcla de reacción espumable en el molde a la que es necesaria para rellenar el interior del molde como material espumado. En este último de los casos se trabaja bajo así llamado "overcharging", modo de trabajo que se conoce, - por ejemplo, por la patente americana 3.178.490 ó por la patente americana 3.182.104.

En el espumado en molde se emplean frecuentemente agentes desmoldeadores cerosos en sí conocidos.

Los materiales espumados semiduros se emplean especialmente en el sector de la tapicería. Se pueden preparar piezas espumadas de capa delgada, así como de capa gruesa, - que por regla general se pueden desmoldear con facilidad ya después de 10 minutos después del comienzo de la espumación.

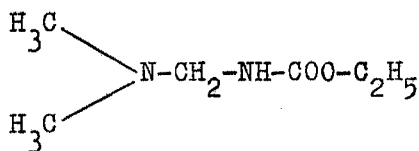
Naturalmente se pueden emplear los poliuretanos - obtenibles según la presente invención también en otros campos de empleo, por ejemplo, como lacas, material de recubrimiento, elastómeros ó para la obtención de láminas microporosas, para la obtención de dispersiones de poliuretano ó para el empleo de los poliuretanos en el sector agrario.

Los ejemplos dados a continuación explican la invención:



EJEMPLO 1.

5



10

En una suspensión de 890 g. de carbamato de etilo (10 moles) en 1200 g. de solución acuosa al 30 % de formaldehido (12 moles), que previamente se ajustó a un pH de 8 - 9 mediante adición de solución de dimetilamina, se vierten bajo agitación y enfriamiento con agua, 1500 g. de solución de dimetilamina al 45 % (15 moles) a 30 - 45°C de temperatura interior. A continuación se agita aún durante 4 horas a 70°C y en vacío se evapora el agua. El residuo destila a 64°/0,01 mm. (aceite hidrosoluble). Rendimiento: 1,356 kg.

15

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ Peso molecular: 146

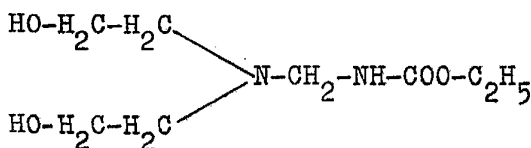
Análisis elemental

20

calculado: C 49,3 % ; H 9,6 % ; O 21,9 % ; N 19,2 %
hallado: C 49,0 % ; H 9,4 % ; O 21,8 % ; N 19,3 %

EJEMPLO 2.

25



30

Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1, se hacen reaccionar 890 g. de carbamato de etilo (10 moles), - 1200 g. de solución acuosa al 30 % de formaldehido (12 moles)



y 1050 g. de dietanolamina (10 moles).

Se obtienen 2,04 kg. de un aceite incoloro, hidrosoluble.

$C_8H_{18}N_2O_4$ Peso molecular: 206

5

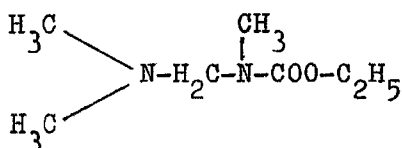
Análisis elemental

calculado: C, 46,6 %; H, 8,75 %; O, 31,1 %; N, 13,6 %

hallado: C, 46,3 %; H, 9,1 %; O, 31,4 %; N, 13,3 %.

10

EJEMPLO 3.



15

Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1, se pueden reaccionar 1030 g. de N-metiletiletano (10 moles), 1200 g. de solución acuosa al 30 % de formaldehído (12 moles) y 1500 g. de dimetilamina al 45 % (15 moles).

20

Se obtienen 1,27 kg. de un producto que destila a 43°C/0,05 mm. (aceite hidrosoluble).

$C_7H_{16}O_2N_2$ Peso molecular: 160

25

Análisis elemental

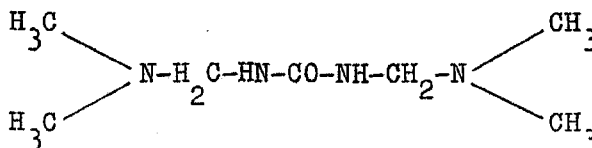
calculado: C, 52,5 %; H, 10,0 %; O, 20,0 %; N, 17,5 %

hallado: C, 52,2 %; H, 9,8 %; O, 20,2 %; N, 17,3 %.



EJEMPLO 4.

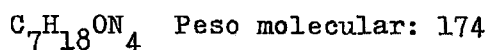
5



10

Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1, se hacen reaccionar 600 g. de úrea (10 moles), 2000 g. de solución acuosa al 30 % de formaldehído (20 moles) y 3000g. de dimetilamina al 45 % (30 moles).

Se obtienen 1262 g. de un aceite no destilable, - viscoso, hidrosoluble.



15

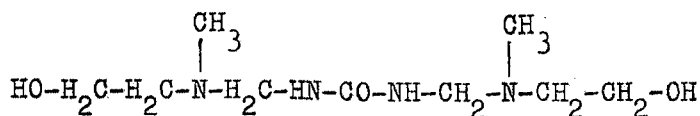
Análisis elemental

calculado: C, 48,5 %; H, 10,3 %; O, 9,2 %; N, 32,1 %

hallado: C, 45,3 %; H, 10,1 %; O, 12,2%; N, 33,4 %.

EJEMPLO 5.

20

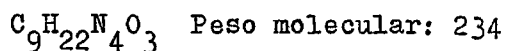


25

Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1, se hacen reaccionar 600 g. de úrea (10 moles), 2200 g. de solución acuosa de formaldehído (22 moles) y 1500 g. de N-metil etanolamina (20 moles).

Se obtienen 1950 g. de un producto viscoso, hidrosoluble, no destilable.

30





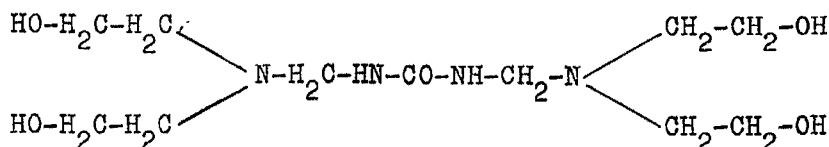
Análisis elemental

calculado: C, 46,2 %; H, 9,4 %; O, 20,5 %; N, 23,9 %

hallado: C, 44,3 %; H, 9,0 %; O, 21,6 %; N, 24,8 %.

5

EJEMPLO 6.



10

Bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, se hacen reaccionar 600 g. de úrea (10 moles), 2200 g. de solución acuosa al 30 % de formaldehído (22 moles) y 2100 g. de dietanolamina (20 moles).

15

Se obtienen 2830 g. de un aceite viscoso, hidrosoluble, no destilable.

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5$ Peso molecular: 294

Análisis elemental

20

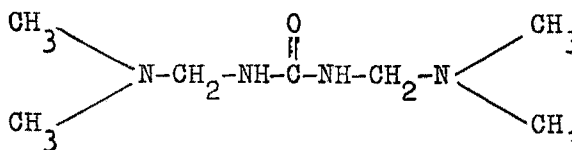
calculado: C, 44,8 %; H, 8,85 %; O, 19,1 %; N, 27,2 %

hallado: C, 44,6 %; H, 9,5 %; O, 18,4 %; N, 28,1 %

EJEMPLO 7.

25

Se mezclan 90 g. de un poliéter del peso molecular 4800, que se ha obtenido por adición de óxido propilénico - (87 % en peso) y óxido etilénico (13 % en peso) a trimetilolpropano, 5 g. de trietanolamina, 2 g. de tall-oil, 2,5 g. de agua y 3 g. del compuesto

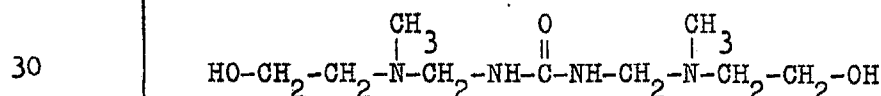


5 Esta mezcla se mezcla intimamente, agitando bien,
 con 60 g. de un polifenil-polimetilen-poliisocianato que se
 ha obtenido por fosgenación de un condensado de anilina-for-
 maldehído y que muestra un contenido en NCO de un 31 %. La
 mezcla de reacción espumable se introduce en un molde de a-
 10 luminio en el que se ha introducido una lámina de ABS/PVC -
 moldeada en vacío (lámina de un copolímero de acrilnitrilo-
 butadieno-estireno, que contiene cloruro de polivinilo como
 plastificante). La reacción de espumación se inicia inmedia-
 tamente después de su introducción. El grado de compresión -
 15 asciende aproximadamente a 1:2. Se desmoldea un material es-
 pumado que tiene las siguientes características:

Peso específico DIN 53 420 (kg./cm ³ .)	140
Alargamiento a la rotura DIN 53 571 (%)	50
Resistencia a la tracción DIN 53 571 (kp/cm ²)	4,3
20 Resistencia al recalentamiento con una compresión del 40 % DIN 53 577 (p/cm ²)	700
Resistencia a la adhesión entre la espuma y la lámina de ABS/PVC (p)	1300

25 EJEMPLO 8.

Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 7, se
 hacen reaccionar 90 g. del poliéter mencionado en el ejemplo
 7, 3 g. del compuesto





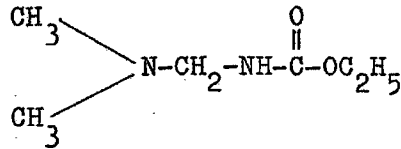
si3n del 40 % DIN 53 577 (p/cm ²)	900
Resistencia a la adhesi3n entre la espuma y la l3mina de ABS/PVC (p)	1800

5

EJEMPLO 10.

Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 7, se hacen reaccionar 90 g. del poli3ter mencionado en el ejemplo 7, 2 g. del compuesto de f3rmula

10



15

5 g. de trietanolamina, 2 g. de tall-oil, 2,5 g. de agua y 60 g. del poliisocianato mencionado en el ejemplo 7.

El material espumado formado tiene, con un grado de compresi3n de 1:2 aproximadamente, las siguientes propiedades:

20

Peso espec3fico DIN 53 420 (kg/m ³)	150
Resistencia a la tracci3n DIN 53 571 (Kp/cm ²)	5,2
Alargamiento a la rotura DIN 53 571 (%)	45
Resistencia al recalentamiento con una compresi3n del 40 % DIN 53 577 (p/cm ²)	900
Resistencia de adhesi3n entre la espuma y la l3mina de ABS/PVC (p)	2500

25

EJEMPLO 11.

30

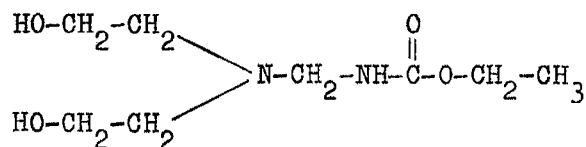
Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 7, se hacen reaccionar 90 g. del poli3ter mencionado en el ejemplo 7, 3 g. del compuesto de f3rmula



EJEMPLO 14.

Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 7, se hacen reaccionar 90 g. del poliéter mencionado en el ejemplo 7, 10 g. del compuesto de fórmula

5



10

2,5 g. de agua, 0,5 g. de N-metil-N(N'-(β-dimetilaminoetil)-piperazina y 63 g. del poliisocianato mencionado en el ejemplo 7.

El material espumado formado muestra, con una compresión de 1:3 aproximadamente, las siguientes propiedades:

15

Peso específico DIN 53 420 (kg/m ³)	155
Resistencia a la tracción DIN 53 571 (kp/cm ²)	4,4
Alargamiento a la rotura DIN 53 571 (%)	40
Resistencia al recalentamiento con una compresión del 40 % DIN 53 577 (p/cm ²)	1420
Resistencia de adhesión entre la espuma y la lámina de ABS/PVC (p)	1760

20

ENSAYO COMPARATIVO.

25

Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 7, se hacen reaccionar 90 g. del poliéter mencionado en el ejemplo 7, 5 g. de trietanolamina, 2 g. de tall-oil, 2,5 g. de agua, 0,5 g. de N-metil-N(N'-(β-dimetilaminoetil)-piperazina y 60 g. del poliisocianato mencionado en el ejemplo 7.

30

El material espumado obtenido muestra, con una proporción de compresión de 1:2 aproximadamente, las siguientes



propiedades:

	Peso específico DIN 53 420 (kg/m ³)	150
	Resistencia a la tracción DIN 53 571 (kp/cm ²)	3,0
	Alargamiento a la rotura DIN 53 571 (%)	35
5	Resistencia al recalentamiento con una compresión del 40 % DIN 53 577 (p/cm ²)	950
	Resistencia de adhesión entre la espuma y la lámina de ABS/PVC (p)	300-800

10

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 20 de septiembre de 1972, bajo el número P 22 46 108.1, 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 BASES DE MANNICH; caracterizándose por lo siguiente:

15

20

25

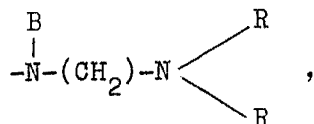
1ª.-Procedimiento para la obtención de bases de Mannich, caracterizado porque se hace reaccionar amidas de ácido de fórmula general



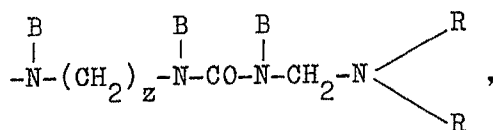
30

en la que A significa

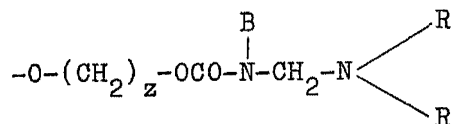
C



5



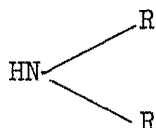
10



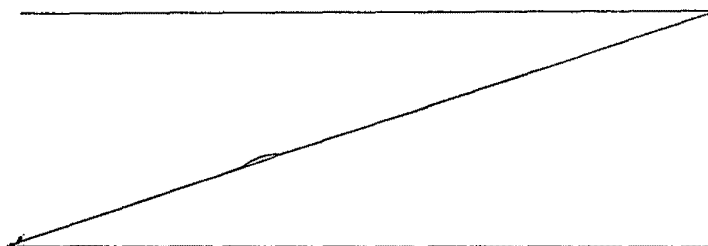
15

donde B significa H ó alquilo C₁-C₁₆, R significa alquilo C₁-C₁₂ ó -(CH₂)_x-OH, x representa un número entero de 2 a 8, - preferentemente 2 y z es un número entero de 1 a 6, con formaldehído y con aminas secundarias de fórmula general

20



en la que R significa alquilo C₁-C₁₂ ó -(CH₂)_x-OH (x = 2 a 8, preferentemente 2).





2ª.— Procedimiento para la obtención de bases de Mannich, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 17 DIC. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MODET
Firmado: L. Gaeta Fernández

↳