



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 438.014	10 A I
21	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

39 PRIORIDADES 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 24 26 172.1	29 de mayo de 1.974	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G; C09B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA TERNIR RESINAS DE POLIURETANO

71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO
--

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 15 625-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA TERNIR RESINAS DE POLIURETANO.

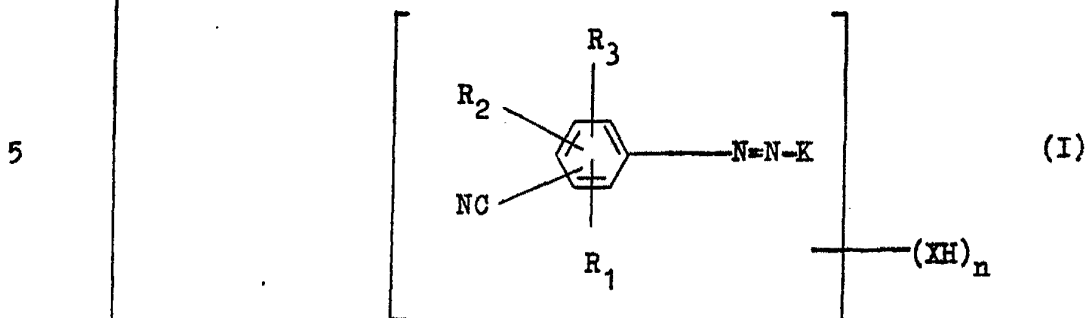
=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para teñir resinas de poliuretano, mediante colorantes que se pueden incorporar en la resina mediante formación de enlaces covalentes, caracterizado porque, los poliisocianatos se hacen reaccionar

con colorantes de fórmula



10 donde R_1 significa ciano, halógeno, alcoxi, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, carbamoilo, que en caso dado está mono- o di-
-sustituido, sulfamoilo, que en caso dado está mono- o di-sus-
tituido ó alooxycarbonilo, R_2 significa hidrógeno, ciano, car-
boxilo, halógeno, alcoxi, alquilo, alquilsulfonilo o arilsul-
15 fonilo, R_3 significa hidrógeno, ciano, halógeno o alquilo, K
significa el resto de un componente de copulación de la serie
arilamina, X significa O, NH ó N-C₁-C₄-alquilo y n representa
un número entero de 1 a 4, y donde los grupos XH están enlaza-
dos a uno o varios de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o a un sus-
tituyente del componente de copulación, agregándose los colo-
20 rantes antes o durante la reacción de poliadición a la mezcla
de reacción o a uno de los componentes.

En la fórmula de arriba los átomos de halógeno R_1 ,
 R_2 y R_3 son especialmente cloro y bromo.

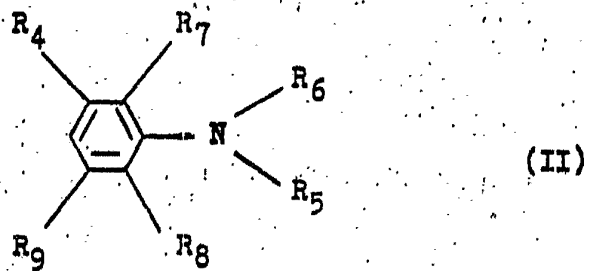
25 Grupos alcoxi R_1 y R_2 adecuados son, por ejemplo
aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, en caso dado sustitui-
dos por hidroxilo.

30 Grupos alquilsulfonilo R_1 y R_2 adecuados son, por
ejemplo, aquellos con 1 a 4 átomos de carbono. Arilsulfonilo R_1
y R_2 adecuados es por ejemplo, fenilsulfonilo, en caso dado ul-
teriormente sustituido por cloro, bromo, metilo, metoxi o ciano.

Sustituyentes adecuados de los grupos carbamilo y sulfamilo R_1 son, por ejemplo, los grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en caso dado sustituidos por grupos hidroxilo, grupos fenilo, en caso dado sustituidos por metilo, metoxi, cloro o bromo; bencilo o feniletilo.

Grupos alquilo R_2 y R_3 adecuados son, especialmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono.

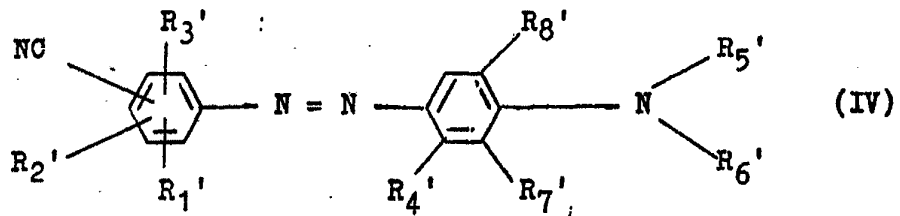
Componentes de copulación adecuados de la serie amina son, por ejemplo, aquellos de fórmula



donde R_4 significa hidrógeno, cloro, bromo, C_1-C_4 alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, C_2-C_5 -alquilcarbonilamino, donde el grupo alquilo puede estar sustituido por OH ó por hidroxio- C_1-C_4 -alquilaminocarbonilo; o R_4 puede significar benzilamino; R_5 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, que puede estar sustituido por OH, NH_2 , $NHCH_3$, CN, hidroxio- C_1-C_4 -alcoxi, hidroxio- C_1-C_4 -alquilaminocarbonilo, C_1-C_4 -alcoxi o carboxi; o puede significar fenilo, bencilo o fenetilo; R_6 significa C_1-C_4 -alquilo, que puede estar sustituido por OH, NH_2 , $NHCH_3$, CN, C_1-C_4 -alcoxi ó COOH, o puede significar bencilo o fenetilo o, junto con R_7 puede significar los miembros restantes de un anillo no aromático de 5 o de 6 miembros; R_7 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, cloro o bromo, ó junto con R_6 los miembros restantes de un anillo no aromático de 5 o de 6 miembros; R_8 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi ó

C₂-C₅-alquilcarbonilamino ó, junto con R₉ los miembros restantes de un anillo de benceno o de fenol condensado, donde el grupo OH se encuentra en posición peri con relación al grupo azoico; y R₉ significa hidrógeno, o C₂-C₅-alquilcarbonilamino o, junto con R₈, los miembros restantes de un anillo de benceno o de fenol condensado donde el grupo OH se encuentra en la posición pero con respecto al grupo azoico.

Colorantes preferentes corresponden a la fórmula



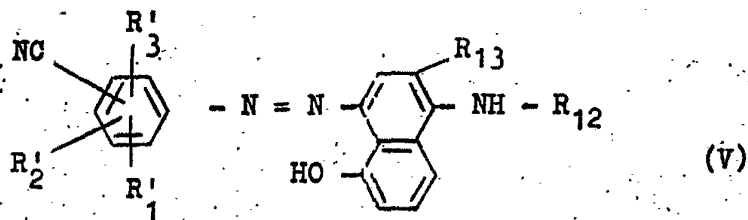
15 donde R₁' significa ciano, cloro, metoxi, una sulfonamida o carbonamida, en caso dado mono- o disustituida por C₁-C₄-alquilo o por hidróxi-C₁-C₄-alquilo, o puede significar metoxi-carbonilo, R₂' significa hidrógeno, ciano, cloro, carboxi o metilo; R₃' significa hidrógeno, cloro o metilo; R₄' significa hidrógeno, metilo, metoxi, acetilamino o hidroxiacetilamino, R₅' significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en caso dado sustituido por hidroxilo, C₁-C₄-hidroxialcoxi, ciano, amino, metilamino, carboxi ó N,N-bis-(2-hidroxietil)-aminocarbonilo; R₆' significa un grupo C₁-C₄-alquilo en caso dado sustituido por hidroxilo o ciano, ó junto con R₇' puede significar propileno, hidroxipropileno, isopropileno o etileno; R₇' significa hidrógeno o junto con R₆' puede significar propileno, hidroxipropileno, isopropileno o etileno; y R₈' significa hidrógeno o metoxi y de la fórmula

20

25

30

5

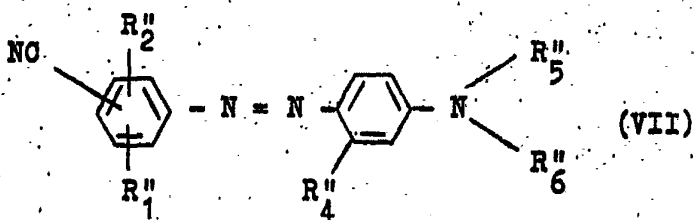


10

donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado arriba indicado, R_{12} significa C₁-C₄-alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, fenilo, bencilo o fenetilo o, junto con R_{13} puede significar CH_2-CH_2 ó $CH_2-CH_2-CH_2$ en caso dado sustituido por hidroxilo; y R_{13} significa hidrógeno o junto con R_{12} puede significar etileno o propileno, en caso dado sustituido por hidroxilo.

Colorantes especialmente preferentes corresponden a la fórmula

15

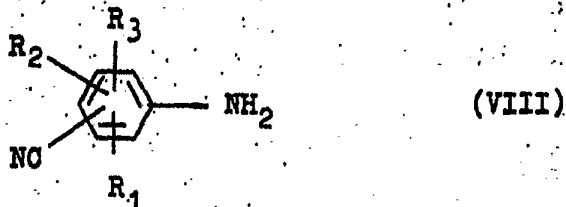


20

donde R_1 significa cloro o ciano, R_2 significa hidrógeno o cloro, R_4 significa hidrógeno, metilo o acetilamino y R_5 y R_6 significan 2-hidroxi etilo.

Los colorantes se obtienen por copulación de aminas diazotadas de fórmula

25



30

con componentes de copulación de fórmula

KH

(IX)

donde R₁, R₂, R₃ y K tienen los significados arriba indicados según métodos convencionales.

5

Componentes diazoicos de fórmula (VIII) son, por ejemplo:

10

2-ciano-5-cloroanilina, 3,4-dicianoanilina, 2,5-dicloro-4-cianoanilina, 3-cloro-4-cianoanilina, 2,4-dicianoanilina, 2-ciano-4-cloro-6-bis-(2-hidroxietil)-aminocarbonilanilina, 2,4-diciano-6-cloroanilina, 2,5-dicloro-4-cianoanilina, 2,6-diciano-4-metoxicarbonilanilina, 2,4-diciano-3,5-dimetilanilina, 2,5-dicianoanilina, 2,6-diciano-4-metilanilina, 2,5-diciano-4,6-dicloroanilina, 2,6-diciano-4-cloroanilina, 2,4,6-tricianoanilina, 2,5-diciano-4-bromoanilina, 2,3,4-tricloro-6-cianoanilina, 2-carboxi-4-cianoanilina, 2,4-diciano-6-metilanilina, 2-metoxi-4-cianoanilina, 2,6-dicloro-4-cianoanilina, 2,3,6-tricloro-4-cianoanilina, 2-ciano-4-(2-hidroxietil)-anilina, 2-ciano-4-metilsulfonilanilina, 2-ciano-4-fenil-sulfonilanilina, 2,5-diciano-4-dimetileminosulfonilanilina, 2,6-diciano-4-(N,N-bis-(2-hidroxietil)-aminosulfonil)-aminosulfonil)-anilina, 2-ciano-4-cloro-6-(N,N-bis-(2-hidroxietil)-aminosulfonil)-anilina.

15

20

25

Componentes de copulación (IX) adecuados son, por ejemplo:

N,N-bis-(2-hidroxietil)-anilina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-3-metilanilina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-3-acetilaminoanilina, N,N-bis-(2-(2-hidroxietoxi)-etil)-anilina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-2,5-dimetoxianilina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-2-metoxi-5-metilanilina, N-etil-N-(2-hidroxietil)-3-hidroxiacetilaminoanilina, N,N-bis-(2-hidroxibutil)-anilina, N,N-bis-(2-

30

5 -hidroxipropil)-anilina, N-etil-N-(N'-bis-(2-hidroxietil)-ami-
nocarbonilhidroxietil)-anilina, N-etil-N-(2-hidroxietil)-ani-
lina, N-(2-hidroxietil)-2-metilindolina, N-(2-hidroxietil)-1,
2,3,4-tetrahidroquinolina, N-(2,3-dihidroxipropil)-1,2,3,4-te-
trahidroquinolina, N-etil-N-(2-aminoetil)-anilina, N-etil-N-
-(2-metilaminoetil)-anilina, N,N-bis-(2-aminoetil)-anilina,
N,N-dietyl-2-carboxianilina, N-(2-hidroxietil)-N-(2-carboxi-
etil)-anilina, N-etil-N-(2-carboxietil)-3-acetilaminoanilina,
1-(N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino)-naftaleno, N-etil-N-(2,3-di-
10 hidroxipropil)-anilina, 5-bencilamino-1-naftol, 5-anilino-1-
naftol, 5-(2-hidroxietil)-amino-1-naftol, 5-(2-hidroxibutil)-
amino-1-naftol, 5-(2-hidroxipropil)-amino-1-naftol, 5-(1,3-
dihidroxi-2-metilpropil-(2))-amino-1-naftol, 5-(1,3-dihidroxi-
2-hidroximetilpropil-(2))-amino-1-naftol, 3,7-dihidroxi-1,2,
15 3,4-tetrahidrobenzo[a]7-quinolina, N,N-bis-(4-hidroxibutil)-
anilina, N,N-bis-(3-hidroxipropil)-anilina, N,N-bis-(2,3-di-
hidroxipropil-m-toluidina, N-(2-hidroxietil)-anilina, N,N-di-
etil-3-hidroxiacetilamino-anilina, N,N-bis-(2-hidroxi)-2-meto-
xi-5-acetilamino-anilina, N,N-dietyl-anilina, N-etil-N-(β -oig-
20 noetil)-m-toluidina, N-etil-N-bencilanilina, N-metil-difenil-
amina, N,N-bis-(β -metoxietil)-m-toluidina.

25 Las resinas de poliuretano que se pueden teñir por
el procedimiento de la presente invención se pueden emplear
para las más distintas finalidades, por ejemplo, como produc-
tos prensados, láminas, fibras, espumas, lacas y materiales
de revestimiento.

30 Los poliuretanos pueden contener, adicionalmente
a los grupos uretano característicos, en la macromolécula,
otros grupos funcionales, tales como amidas, úrea o carbodi-
midas.

El procedimiento de la presente invención se efectúa agregando el colorante de fórmula (I) en una forma adecuada al componente polioli, ó poliisocianato, ó a la mezcla de reacción antes ó durante la formación del poliuretano. La ulterior reacción se realiza en la forma usual, es decir, en la forma empleada para las resinas de poliuretano sin colorear. Detalles se encuentran en la literatura técnica relevante.

Los colorantes se pueden agregar libres de disolventes, como polvos de colorante, pero preferentemente se agregan como soluciones o dispersiones en un disolvente o agente de dispersión adecuado.

Para la obtención de materiales espumados ha demostrado ser adecuado el empleo de soluciones o dispersiones en líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, por ejemplo, ésteres alifáticos o aromáticos del ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido ftálico o ácido adípico, tales como difenil-isopropil-, difenilcresil-, difeniloctil-, tricloroetil- y tributilfosfato ó dioctil-, butilbencil- y dibutilftalato ó dioctil- y octilbenciladipato, o lactonas, por ejemplo, butirolactona, alcoholes, especialmente polialcoholes líquidos, tales como octaetilenglicol y los productos de condensación de ácido adípico y butandiol-1,3 ó propilenglicol-1,2, cetonas o éteres, con puntos de ebullición superiores a 180°C y presiones de vapor inferiores a 1 mbar a 20°C. Los materiales espumados de poliuretano, coloreados de esta manera, pueden ser tanto espumas blandas, semi-duras o duras, o también las así llamadas espumas integrales de poliuretano.

Los termoplásticos de poliuretano coloreados con los colorantes según la presente invención, y que se pueden emplear para la obtención de productos moldeados por moldeado

por inyección, extrusión o calandrado, se obtienen agregando el colorante disuelto, ó dispersado en un poliol, ó en un diol empleado como agente prolongador de cadena, a la mezcla de reacción, o a uno de los componentes, preferentemente al compuesto poliol.

Como polioles entran en consideración tanto los poliésteres que contienen grupos hidroxilo, especialmente los productos de reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes, como también los poliéteres que contienen grupos hidroxilo, en especial los productos de adición de óxido etilénico, óxido propilénico, óxido estirénico o epiclorohidrina con agua, alcoholes o aminas, preferentemente con dialcoholes.

Dioles que actúan como agentes prolongadores de cadena son, por ejemplo, dietilenglicol, butandiol, hexandiol, octandiol e hidroquinon- β -dihidroxietiléter.

Si para la preparación del poliuretano termoplástico se emplean monoalcoholes o monoaminas, entonces el colorante se puede dispersar o disolver en estos reactivos. Monoalcoholes adecuados son, por ejemplo, hexanol, octanol, alcohol nonílico e isooctanol.

Los colorantes (I) son asimismo adecuados para el teñido de sistemas de poliuretano para el recubrimiento de textiles. Los poliuretanos teñidos se pueden emplear aquí como polvos, soluciones o dispersiones. Detalles sobre la química y la aplicación industrial se encuentran en la literatura técnica, por ejemplo, Melland Textilberichte 51, 1272-1277 (1972); 52, 1094-1099 (1971); 51, 1313-1317 (1970).

Si el colorante se emplea, según la presente invención, para colorear polvos de revestimiento, es conveniente

dispersarle en el componente policl antes de preparar el prepolímero por reacción del poliol con un diisocianato, y este prepolímero se hace reaccionar entonces con una diamina en la última etapa del procedimiento, siendo acompañada la reacción por una prolongación de cadena para producir un polvo de poliuretano termoplástico, coloreado y fluido.

Si el colorante se ha de emplear en solución o en dispersión acuosa de un compuesto de revestimiento de poliuretano de un solo componente, éste se agrega fácilmente al componente poliol empleado para la preparación del poliuretano y se incorpora así en la molécula de poliuretano durante la reacción con el diisocianato. En las masas de recubrimiento textil de poliuretano de dos componentes el colorante se puede mezclar, bien con el poliuretano reticulable, o bien con el poliuretano reticulable, o como pasta dispersada en un medio adecuado, por ejemplo, en una solución de un poliéster-poliuretano en metiletilglicol/tolueno, en cuyo caso el colorante se incorpora en la molécula en la última etapa de reacción, consistente en la reacción con un diisocianato.

Los elastómeros de poliuretano, de los cuales se pueden obtener filamentos elastómeros según los procedimientos usuales, se pueden teñir con los colorantes de fórmula (I).

Para esta finalidad, el colorante se reparte finamente en el componente dihidroxilo antes de que por reacción con un diisocianato se prepare un prepolímero, conteniendo grupos NCO, en los cuales el colorante se fija químicamente.

Por reacción del prepolímero en solución con una diamina empleada como agente prolongador de cadena se obtiene una solución de elastómero de poliuretano que, según el

procedimiento de hilado en húmedo o en seco, se hila a filamentos, o que también por aplicación de la solución elastómera sobre placas de vidrio y secado durante unos 30 minutos a 70°C y 45 minutos a 100°C, se puede elaborar a películas.

5 Detalles sobre la obtención de soluciones de elastómeros de poliuretano se encuentran, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1 962 602.

10 El teñido de las lacas de poliuretano con los colorantes de fórmula (I) se efectúa preferentemente disolviendo el colorante en la solución que contiene el componente poliisocianato y poliol. Después se aplica la laca coloreada sobre la superficie que se desee lacar y se cochura, por ejemplo, durante 30 minutos a 180°C. El colorante se fija muy firmemente y se puede sobrelacar y es sólido al sangrado.

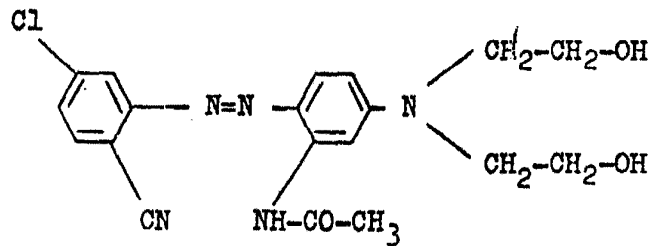
15 Los colorantes se emplean, en todas las aplicaciones, convenientemente en una concentración de 0,005 - 1,0 %, preferentemente 0,05 - 0,5 %, referido al componente poliol.

20 Según la presente invención se obtienen materiales sintéticos de poliuretano teñidos de amarillo a rojo ó azul para los más diversos fines de aplicación y que se caracterizan por un nivel de solidez muy bueno.

25 Los colorantes estructuralmente similares que ya se han propuesto para teñir las resinas de poliuretano tienen la desventaja de ser fototrópicas, es decir, que sufren un cambio reversible de color bajo la influencia de la luz. Sorprendentemente se ha hallado que esta desventaja no se presenta en los colorantes según la presente invención.

Ejemplo 1

30 a) Una mezcla compuesta de 10,0 % del colorante de fórmula



5

10

15

13,5 % de butilbencilftalato y 76,5 % de un producto de condensación de ácido adípico y propilenglicol-(1,2), con un índice de hidroxilo de 112 - 113 y un índice de acidez de 0,31, se homogeniza por agitación y después se moltura en un molino agitador comercial, de trabajo continuo, conteniendo como elementos molturadores bolas de vidrio de 0,3 - 0,4 mm de diámetro y con un árbol provisto de discos circulares, planos, que giran a una velocidad de 100 r.p.m. La molturación se continúa hasta que el colorante se haya reducido a partículas inferiores a 1 - 2 μ .

20

25

Para la preparación de un material espumado de poliuretano de color rojo se alimentan 0,5 % en peso de la dispersión del colorante, a través de una bomba de dosificación, a la cámara mezcladora del aparato formador de espuma, según la patente alemana 901 471. Después de una mezcla íntima de los componentes de la reacción (las recetas para una espuma de poliéter y de poliéster se describen en los párrafos a continuación) se obtiene un material espumado, teñido igualmente en rojo interno, con un tamaño de poros uniforme, que se caracteriza por muy buena solidez a la luz y solidez al sangrado.

30

b) Una espuma de poliéter se prepara de 100 g de un poliéter trifuncional convencional (índice OH 35) que se ha preparado de trimetilolpropano, óxido propilénico y óxido etil-

lénico, 4 g de agua, 0,8 g de un copolímero de bloque de polisiloxano-polialquileo, como estabilizador, 0,12 g de trietilendiamina, como catalizador, 0,16 g de octoato de estaño y toluilen-diisocianato, en una cantidad estequiométrica con respecto al poliéter y el agua empleados.

c) Para la obtención de una espuma de poliéster se emplean los siguientes componentes: 100 g de poliéster, preparado de ácido adípico y dietilenglicol (índice OH 50), 4 g de agua, 1,4 g de N-metil-morfolina como catalizador, 1,5 g de un emulsionante, compuesto de un producto de adición de óxido etilénico a una mezcla de alcoholes superiores y que tiene un peso molecular medio de 1100 y un índice OH de 52, 3,8 g de un aceite de castor sulfonado, 0,2 g de aceite de parafina y toluilendiisocianato, en una cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad de poliéster y agua empleadas.

Ejemplo 2

Como en el ejemplo 2 se preparan dispersiones de colorante en las cuales el producto de adición de ácido adípico-propilenglicol se sustituye por un poli-dipropilenglicoladipato con un índice OH de 110 - 111 y un índice de acidez de 0,2, ó por un producto de condensación de ácido adípico y butandiol-(1,3) con un índice OH de 114 y un índice de acidez de 0,36.

También con estas dispersiones de colorante se obtienen espumas de éter y de éster rojo intensas, con excelentes solidez.

Ejemplo 3

a) Una pasta de colorante rojo de 20 g del colorante mencionado en el ejemplo 1 y 80 g de un poliéter, obtenido

por reacción de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de óxido etilénico, y que tiene un índice OH de 550, se prepara como sigue:

5 En un amasador de dispersión se amasa el colorante con una cantidad tal del poliéster arriba mencionado, de manera que se obtenga una masa tenaz, amasable (por 1 g de colorante se emplean para ello unos 0,4 g de poliéster). Después de un tiempo de amasamiento de 10 minutos, la masa se diluye bajo continuo amasamiento, muy lentamente, con la restante
10 cantidad de poliéster. Se obtiene una pasta de colorante que se emplea para el tejido de espuma integral de poliuretano duro.

b) 100 g de una mezcla de poliol del índice OH 495 y una viscosidad de 1150 cP a 25°C, compuesta de 80 g de poliéster del índice OH 550, obtenido por adición de óxido etilénico a trimetilolpropano, y 20 g de un poliéster del índice OH 370, obtenido por reacción de 1 mol de ácido adípico, 2,6 moles de anhídrido ftálico, 1,3 moles de ácido oléico y 6,9 moles de trimetilolpropano, se mezclan con 1 g de un copolímero de bloque de polisiloxano-óxido polialquilénico, como
15 estabilizador de la espuma, 0,5 g de tetrametilguanidina, como catalizador, 5 g de monofluortriclorometano, como agente de propulsión, y 5 g del preparado de colorante anteriormente descrito. La mezcla se alimenta a un aparato mezclador-
20 -dosificador de dos componentes y allí se mezcla, para la obtención de la mezcla de reacción a espumar, con 155 g de un poliisocianato que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y ulterior reacción con un diol del índice OH 480, que tiene una viscosidad de 130 cP a 25°C
25 y un contenido en NCO de un 28 % en peso, e inmediatamente se
30

introduce en un molde de metal calentado a 60°C. Después de 7 minutos se puede retirar del molde la pieza moldeada, teñida de rojo, de material espumado integral de poliuretano, con un peso específico en bruto de 0,6 g/cm³. Comparado con una pieza moldeada en bruto, sin teñir, se aprecia que no han disminuido las propiedades mecánicas de la pieza teñida (módulo de elasticidad, resistencia a la flexión, alargamiento a la rotura, resistencia al impacto, estabilidad de forma bajo calor, etc.).

Ejemplo 4

100 g de un poliéster de etandiol-butandiol-ácido adípico del peso molecular 2000 (índice OH 56) se agitan con una pasta de 0,1 g del colorante descrito en el ejemplo 1 y 22 g de butandiol-1,4, así como 1,2 g de n-octanol (0,037 moles, referido al butandiol-1,4). Se agregan aún 0,3 g de amí-
15 la estearílica y 1 g de estabilizador (2,6,2',6'-tetraisopropildifenilcarbodiimida), la mezcla se calienta bajo agitación a 90°C y bajo fuerte agitación se mezcla a 60°C con cantidades equivalentes de 4,4-difenilmetandiisocianato (74,6 g, re-
20 ferido a la totalidad de OH). A continuación se vierte la mezcla sobre chapas, el producto solidificado se granula y se pulveriza.

Se obtiene una pieza moldeada de poliuretano-elastó-
mero teñida de rojo.

Ejemplo 5

a) 482,5 g de hexandiolpolicarbonato del peso mole-
25 pular 1050 se deshidratan a 125°C y 14 Torr, a 120°C se agregan 3,4 g del colorante descrito en el ejemplo 1, se agita durante 10 minutos y se deja enfriar a 100°C, se agregan 76,0
30 g de 1,6-diisocianatohexano y se mantiene durante 1 hora a

100°C.

Después se enfría a 60°C, se vierten 4,0 g de N-metildietanolamina y 169,5 g de acetona y se mantiene durante 3 horas a 60°C. Después de enfriar más a 50°C se agregan 3,1 cc de sulfato dimetílico en 400 g de acetona y se sigue agitando durante 20 minutos.

Se obtienen 737 g de una solución al 50 % de prepolímero en acetona, con un contenido en NCO de un 1,1 %; 743 g de este prepolímero se mezclan bajo buena agitación a 45°C con 165 g de solución 1-n de propilendiamina en agua y 578 g de agua destilada.

La acetona se separa por destilación, el residuo se lava con agua, se pasa a través de un tamiz de 0,5 mm, se separa por succión y se seca.

Se obtiene un polvo de poliuretano termoplástico, fluido, rojo, con un punto de fusión de 135°C, que se emplea para recubrimientos de textiles.

b) El polvo anteriormente descrito (partículas esféricas con un diámetro medio de 43 μ) se aplica con rasqueta sobre un papel separador en un espesor de aplicación de 100 g/m² y, después, se expone, en un canal de toberas de 12 m de longitud, a una velocidad de banda de 1,5 m, a una temperatura de 140°C. Se forma una frita que es tenaz elástica, que se separa sin dificultad del soporte y se puede manipular sin ningún otro apoyo.

c) La frita obtenida según el párrafo b) se recubre en un segundo proceso de aplicación de nuevo con el mismo polvo (espesor de aplicación: 60 g/m²) y a continuación se trata en el canal, como descrito en el ejemplo 1, a 170°C. Se forma una lámina homogéneamente teñida de rojo con un espesor to

tal de 160 g/m^2 de alta resistencia a la tracción, muy buenas propiedades de elasticidad y excelente solidez a la luz.

d) Las láminas formadas según los apartados b) y c) se pueden unir en forma convencional por adhesión, por uno o
5 ambos lados, con materiales soporte arbitrarios, tales como tejidos de algodón, tejidos de poliéster, vellones, etc. Para la adhesión en húmedo son adecuadas, por ejemplo, las soluciones de poliuretano, dispersiones de poliuretano u otros adhesivos. La adhesión se puede efectuar también, sin embar
10 go, según el procedimiento de sellado en caliente mediante polvos de material sintético termoplásticos.

e) Una lámina porosa preparada según el apartado b) se dota de una capa de polvo de poliuretano del ejemplo 1 (espesor de aplicación 80 g/m^2) mediante rasqueta y se expo
15 ne a los efectos de una temperatura de 145°C . Con el polvo en estado plástico se adhiere, bajo presión, un retor de algodón (80 g/m^2). Después de enfriar está el laminado fuertemente unido y soporta más de 1.000.000 flexiones medidas en el Bally-flexómetro.

20 Ejemplo 6

800 g de un co-poliéster de ácido adipico con hexandi-
25 ol-1,6 y 2,2-dimetilpropandi-ol-1,3 en una proporción molar de 65:35 (índice OH = 65,9) donde se han dispersado finamente 0,8 g del colorante descrito en el ejemplo 1, se hacen reaccionar con 15,5 g de N,N-bis-(β -hidroxipropil)-me
30 tilamina y 786 g de una solución de 260 g de difenilmetan-4,4-diisocianato en 650 g de dimetilformamida que, después de reposar durante 1 hora, presenta un contenido en NCO de un 9,21 %, durante una hora a 60°C y durante 3 horas a $70-80^\circ\text{C}$. El contenido en NCO del producto de adición previa se encuen

tra entonces en 2,37 % referido a la sustancia sólida.

En 600 g del producto de adición previa de NCO de arriba se introducen y agitan a 50°C 37,7 g de ácido tereftalato-bis-m-aminoanilida y después de 3 horas se diluye con 20 g de dimetilformamida. Según aumenta cada vez la viscosidad se diluye en cada caso con dimetilformamida hasta que después de haber agregado en total 850 g de dimetilformamida, después de unas 20 horas, se obtenga una solución homogénea de elastómero con una viscosidad de 640 Poise a 20°C. La viscosidad inherente de la sustancia elastómera a 25°C asciende a 1,30. La solución se mezcla con 1 % de anhídrido acético y se hila según el proceso de hilado en seco usual, prealargándose las fibras durante el bobinado en un 0 o bien un 30% en bobinas, y fijándose así térmicamente durante una hora a 130°C. Otra parte de la solución se hila según el procedimiento de hilado en húmedo.

Procedimiento de hilado en húmedo:

Una solución al 20 % de elastómero se hila, bajo un caudal de impulsión de unos 1 cc/min, a través de una tobera de 20 agujeros de 0,12 mm de diámetro en un baño de coagulación, calentado a 80 - 85°C, de un 90 % en peso de agua, 10 % en peso de dimetilformamida y unos 3 m de longitud y con una velocidad de extracción de 5 m/min se bobina después de pasar un trayecto de lavado (agua/90°C). Las bobinas se mantienen durante 1 hora en agua a 50°C y a continuación se secan.

Proceso de hilado en seco:

Una solución de elastómero, preferentemente al 24 - 26 % se hila a través de una tobera con 16 agujeros de 0,20 mm de diámetro en una cuba de 5 m de longitud, calentada a

220 - 250°C, donde se sopla aire calentado a 210 - 280°C. Los hilos se extraen a una velocidad de unos 100 m/min y después de preparar en una suspensión de talco se bobina, en caso dado bajo alargamiento, por ejemplo, a una velocidad de 125 - 175 m/min. Los hilos se pueden tratar a continuación termicamente sobre bobinas o en forma continua. Las velocidades de hilado pueden ser también mayores, por ejemplo de 300 - 400 m/min, pudiéndose prescindir entonces de un proceso de alargamiento ulterior.

Se obtienen hilos rojos altamente elásticos con muy buenas solidéces a la luz y al mojado, así como muy buenas propiedades térmicas, hidrotérmicas y mecánicas.

Ejemplo 7

a) 35 g del colorante descrito en el ejemplo 1 y 65 g de una solución al 8,5 % de un poliésterpoliuretano, que se ha obtenido por reacción de una resina de poliéster de hexandiol y ácido adípico, con un peso molecular de 800, con toluilendiisocianato-(1,4) en metilenglicol/tolueno 1:1, se moliduran en un molino de bolas durante 12 horas. La pasta de color que se forma es adecuada para la pigmentación de todas las masas de recubrimientos de textiles de dos componentes de poliéster-poliuretano, usuales en el mercado.

b) En una solución, que se compone de 30 g de un poliéster-poliuretano reticulable con grupos OH en posición final y 70 g de acetato etílico se introducen y agitan, lentamente, 10 g de la pasta de colorante rojo descrita en el apartado a). Después de breve tiempo (3 a 5 minutos) se obtiene una dispersión estable que, después de agregar un poliisocianato, obtenido por reacción de 1 mol de trimetilopropano y 3 moles de toluilendiisocianato y de una sal de metal

pesado como acelerador, es adecuada para el recubrimiento de textiles por el procedimiento de inversión o directo. Las películas de poliuretano preparadas con ella, según procedimientos conocidos, están teñidas de azul y son igualadas y libres de estrías, sólidas a la luz y a los disolventes.

Ejemplo 8

En una solución al 35 % de un poliisocianato oculto con fenol con un 12 % de NCO y un poliéster ramificado, con un contenido en hidroxilo de un 12 %, en una proporción en peso de 2 : 1, en partes iguales de cresol, xileno y acetato de glicolmonometiléter, se disuelven un 0,3 % del colorante descrito en el ejemplo 1, referido al contenido en poliéster. La laca teñida de rojo se aplica sobre una lámina de aluminio con ayuda de una muñequilla en 10 μ m y a continuación se cochura durante 30 minutos a 180°C.

El teñido de la laca se mantiene también después de la cochuración. El colorante queda incorporado en el aglutinante endurecido. Al sobrelacar con una laca de cochuración blanca, que se trata térmicamente durante 30 minutos a 130°C no se aprecia ningún sangrado del colorante.

Ejemplo 9

Adicionalmente a los colorantes empleados en los ejemplos de arriba los colorantes obtenidos de los componentes diazóticos y de copulación indicados en la tabla a continuación se pueden emplear asimismo con éxito para teñir resinas de poliuretano según los ejemplos 1 a 8 en las tonalidades que se indican.

No.	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
	1 3,4-dicianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	naranja
5	2 2,5-dicloro-4-cianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	"
	3 2-ciano-5-cloroanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	"
	4 3-ciano-4-cianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	"
10	5 2,4-dicianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	escarlata
	6 2-ciano-4-cloro-6-bis(hidroxietyl)-amino-sulfonil-anilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	naranja
	7 2,4-diciano-6-cloroanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	rojo tirando a azul
15	8 2,5-dicloro-4-cianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-3-metil-anilina	escarlata
	9 2-ciano-4-metoxi-anilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	naranja tirando a amarillo
	10 2,4-diciano-6-metil-anilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	rojo
20	11 2,4,6-tricianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	rojo tirando a azul
	12 2,3,4-tricloro-6-cianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	naranja
	13 2-carboxi-4-cianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	rojo tirando a amarillo
25	14 2-metoxi-4-cianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	naranja
	15 2-ciano-4-(2-hidroxietyl)-anilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	naranja tirando a amarillo
	16 2-ciano-4-metil-sulfonil-anilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	naranja
30	17 2,5-diciano-4-dimetilaminosulfonil-anilina	N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina	naranja tirando a rojo

No.	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
18	3,4-dicianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-anilina	naranja tirando a rojo
19	2,4-diciano-6-bis-(2-hidroxi <u>etil</u>)-aminocarbonil <u>anilina</u>	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	rojo
20	2,6-diciano-4-metoxianilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	rojo tirando a amarillo
21	2,4-diciano-3,5-dimetilanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	rojo tirando a amarillo
22	2,5-dicianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	naranja tirando a rojo
23	2,5-diciano-4,6-dicloroanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	rojo tirando a amarillo
24	2,6-diciano-4-clo-roanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	naranja
25	2,5-diciano-4-bro-moanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	naranja
26	2,4-dicloro-6-cia-noanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	"
27	2,3,6-tricloro-4-cianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-metilanilina	"
28	3,4-dicianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-acetilaminoanilina	rojo
29	2-ciano-4-carbamoi <u>lanilina</u>	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-acetilaminoanilina	"
30	2,5-diciano-4-(N-(2-hidroxi <u>etil</u>)-carbamoi <u>l</u>)-anilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-acetilaminoanilina	"
31	2-ciano-4-fenil-sulfonil-anilina	N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u>)-3-acetilaminoanilina	"

No.	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
	3,4-dicianoanilina	N,N-bis-(2-(2-hidroxi-etil)-anilina	naranja
5	2,5-dicloro-4-cianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-2,5-dimetoxianilina	rojo
	3,4-dicianoanilina	N-etil-N-(2-hidroxi-etil)-anilina	naranja
	2,4,6-tricianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi-butyl)-anilina	rojo tirando a azul
10	3,4-dicianoanilina	N-(2-hidroxi-etil)-2-metilindolina	rojo
	2-ciano-4-metilsulfonil-anilina	N-(2,3-dihidroxi-propil)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina	naranja
	3,4-dicianoanilina	N-etil-N-(2-amino-etil)-anilina	naranja
15	3,4-dicianoanilina	1-(N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-aminonaftalina	violeta
	2-ciano-4-cloro-6-bis-(2-hidroxi-etil)-aminocarbonilanilina	5-bencilamino-1-naftol	violeta
20	2-ciano-4-ciano-6-bis-(2-hidroxi-etil)-aminocarbonilanilina	5-anilino-1-naftol	violeta
	2-ciano-4-cloro-6-bis-(2-hidroxi-etil)-aminocarbonilanilina	5-(2-hidroxi-etil)-amino-1-naftol	violeta
25	2-ciano-4-cloro-6-bis-(2-hidroxi-etil)-aminocarbonilanilina	3,7-dihidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-benzoz[<u>n</u>]-quinolina	azul
	2,4-dicianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-anilina	rojo
	2,4-dicianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-anilina	rojo
30	2,4-dicianoanilina	N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-2-metoxi-5-acetilaminoanilina	violeta

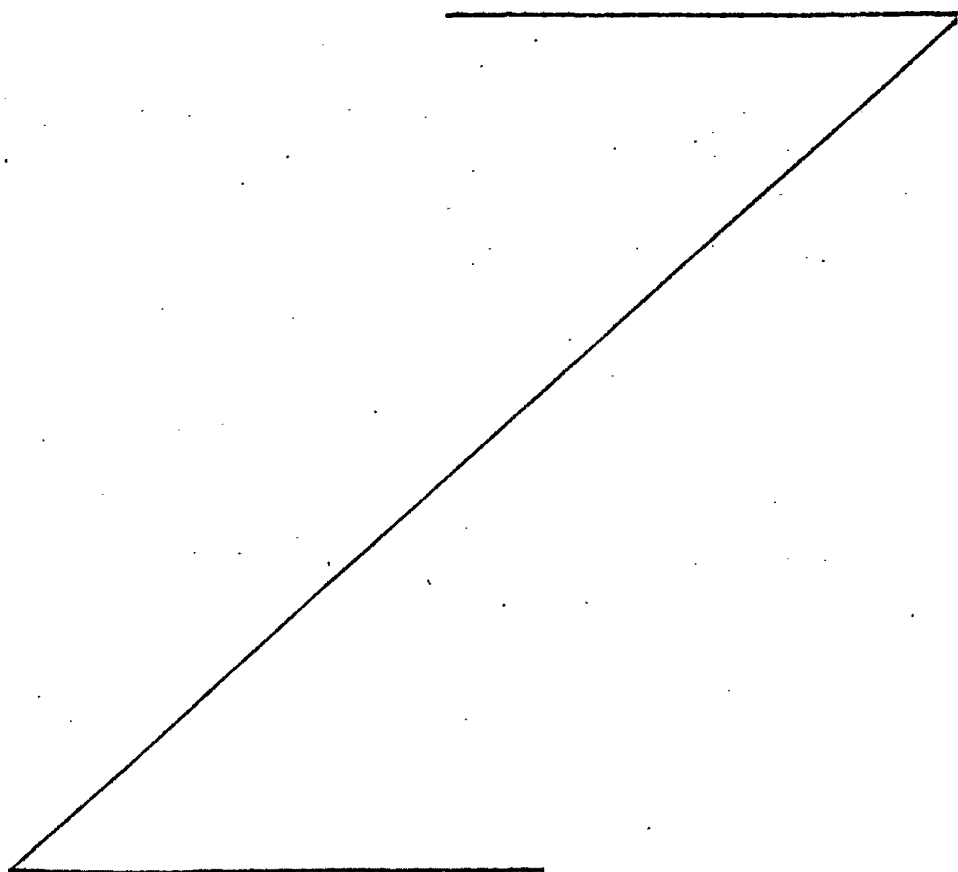
No.	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color	
	47	2-ciano-4-cloro-6-(bis-(2-hidroxietil)-aminosulfonil)-anilina	N,N-dietil-3-metil-anilina	naranja
5	48	2,4-diciano-6-bis-(2-hidroxietil)-aminosulfonil-anilina	N-etil-N-bencilanilina	rojo
	49	2,6-diciano-4-bis-(4-hidroxibutil)-aminosulfonil-anilina	N-etil-N-(β -cianoetil-2,5-dimetoxi)-anilina	rojo violeta
10	50	2,6-diciano-4-bis-(4-hidroxibutil)-aminosulfonil-anilina	N-metil-indolina	escarlata
	51	2,6-diciano-4-bis-(4-hidroxibutil)-aminosulfonil-anilina	tetrahidroquinolina	escarlata
15	52	2-ciano-5-cloro-anilina	3,7-dihidroxi-1,2,3,4-tetrahidrobenzo- [h]-quinolina	azul
	53	3-cloro-4-ciano-anilina	N-(2-hidroxietil)-2-metilindolina	naranja
	54	2,4-dicianoanilina	N-etil-N-(β -aminoetil)-anilina	rojo
20	55	3,4-dicianoanilina	Acido N,N-dietil-antranílico	naranja
	56	3,4-dicianoanilina	N-etil-N-(2-carbonilhidroxietil)-anilina	naranja
	57	3-cloro-4-ciano-anilina	N,N-dietil-3-hidroxiacetilaminoanilina	rojo
25	58	3-cloro-4-ciano-anilina	N-(2-hidroxietil)-anilina	naranja
	59	2,4-dicianoanilina	N,N-bis-(4-hidroxibutil)-3-metil-anilina	rojo
	60	2,4-dicianoanilina	1-(N,N-bis-(2-hidroxipropil)-amino)-naftaleno	rojo violeta
30	61	4-hidroxietoxi-2,6-dicianoanilina	N,N-dietil-3-hidroxiacetilamino-anilina	rubí

No.	Componente diazoico	Componente de ocupación	Tonalidad de color
62	4-hidroxietoxi-2,6-diciano-anilina	N,N-dimetil-3-hidroxi metilanilina	rojo
63	4-hidroxietoxi-2,6-dicianoanilina	N-butil-N-(2-cianoetil)-3-metil-anilina	rojo
64	4-hidroxietoxi-2,6-dicianoanilina	N-(2-hidroxietil)-N-metil-3-acetilaminoanilina	rubí

5

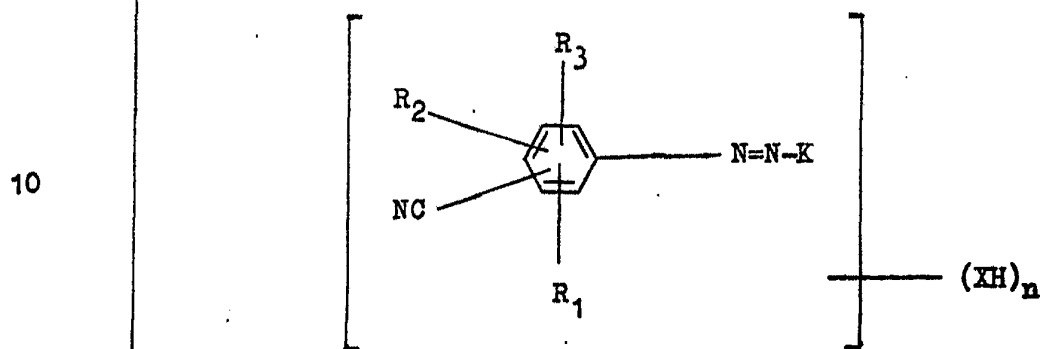
10

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.



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para teñir resinas de poliuretano, mediante colorantes que se pueden incorporar en la resina mediante formación de enlaces covalentes, caracterizado porque, los poliisocianatos se hacen reaccionar con colorantes de fórmula



15

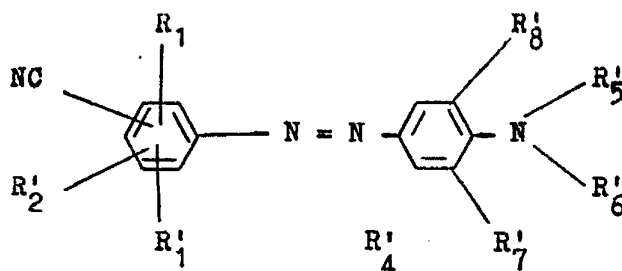
20

25

donde R₁ significa ciano, halógeno, alcoxi, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, carbamoilo, que en caso dado está mono- o di-sustituido, sulfamoilo, que en caso dado está mono- o di-sustituido ó alcoxicarbonilo, R₂ significa hidrógeno, ciano, carboxilo, halógeno, alcoxi, alquilo, alquilsulfonilo o aril sulfonilo, R₃ significa hidrógeno, ciano, halógeno o alquilo, K significa el resto de un componente de copulación de la serie arilamina, X significa O, NH ó N-C₁-C₄-alquilo y n representa un número entero de 1 a 4, y donde los grupos XH están enlazados a uno o varios de los sustituyentes R₁, R₂, R₃ ó a un sustituyente del componente de copulación, agregándose los colorantes antes o durante la reacción de poliadiación a la mezcla de reacción o a uno de los componentes.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula

5



10

15

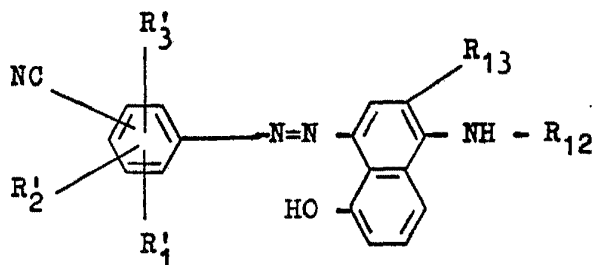
20

donde R_1' significa ciano, cloro, metoxi, una sulfonamida o carbonamida, en caso dado mono- o disustituida por C_1-C_4 -alquilo o por hidroxil- C_1-C_4 -alquilo, o puede significar metoxi carbonilo, R_2' significa hidrógeno, ciano, cloro, carboxi o metilo; R_3' significa hidrógeno, cloro o metilo; R_4' significa hidrógeno, metilo, metoxi, acetilamino o hidroxiacetilamino, R_5' significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en caso dado sustituido por hidroxilo, C_1-C_4 -hidroxilalcoxi, ciano, amino, metilamino, carboxi ó N,N-bis-(2-hidroxietil)-aminocarbonilo; R_6' significa un grupo C_1-C_4 -alquilo en caso dado sustituido por hidroxilo o ciano, ó junto con R_7' puede significar propileno, hidroxipropileno, isopropileno o etileno; R_7' significa hidrógeno o junto con R_6' puede significar propileno, hidroxipropileno, isopropileno o etileno; y R_8' significa hidrógeno o metoxi.

25

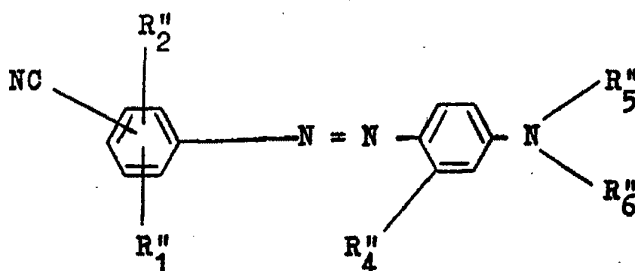
3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula

30



donde R_1' , R_2' y R_3' tienen el significado arriba indicado, R_{12} significa C_1-C_4 -alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, fenilo, bencilo o fenetilo o, junto con R_{13} puede significar CH_2-CH_2 ó $CH_2-CH_2-CH_2$ en caso dado sustituido por hidroxilo; y R_{13} significa hidrógeno o junto con R_{12} puede significar etileno o propileno, en caso dado sustituido por hidroxilo.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula



donde R_1'' significa cloro o ciano, R_2'' significa hidrógeno o cloro, R_4'' significa hidrógeno, metilo o acetilamino y R_5'' y R_6'' significan 2-hidroxietilo.

5^a.- Procedimiento para teñir resinas de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

28 DIC. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
GOMEZ ACEBO Y ROUEN
Firmador: L. Gueza Fernández